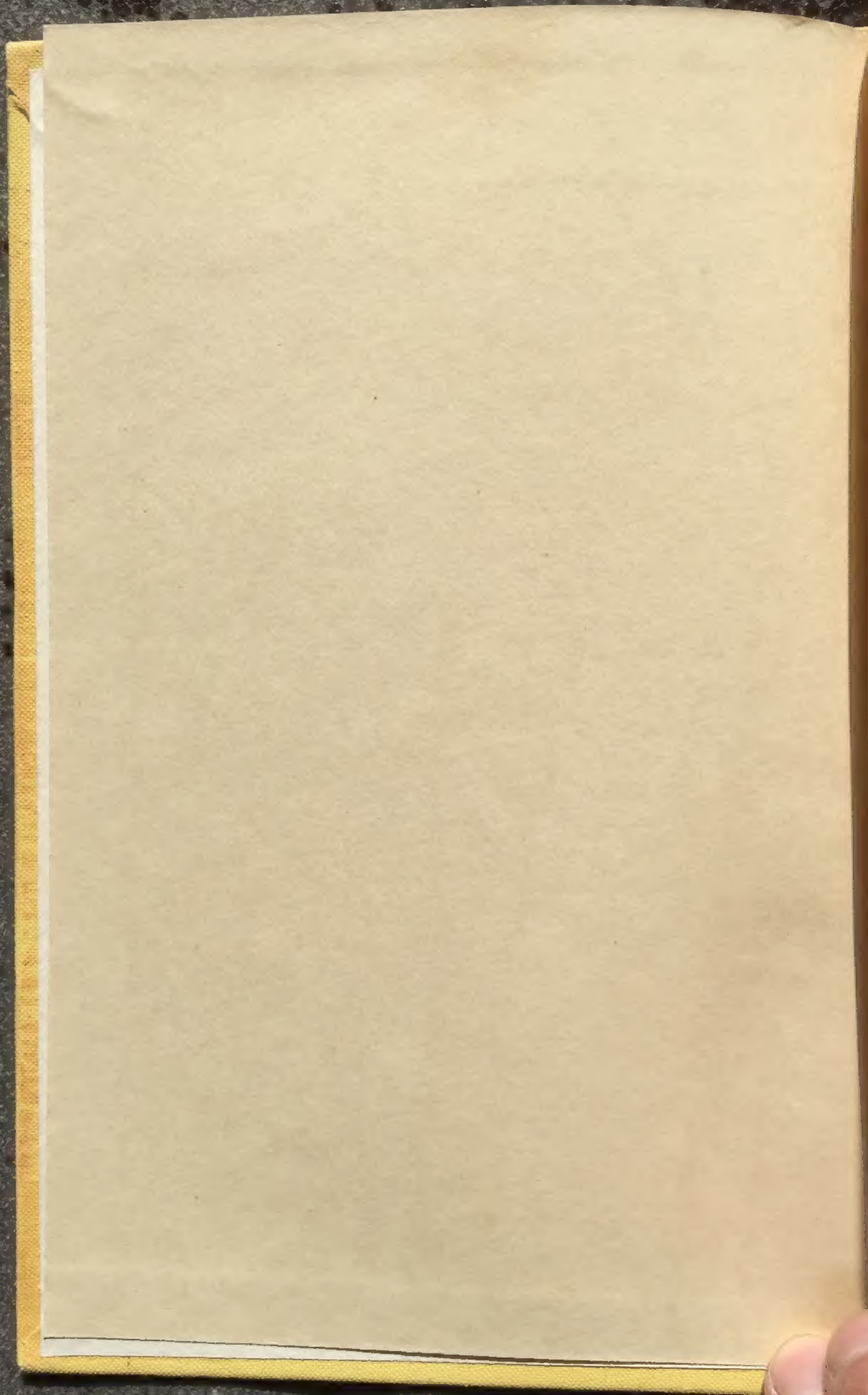


ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В. РИМАН • Г. УОЛТОН





ION EXCHANGE
IN
ANALYTICAL CHEMISTRY

by

WILLIAM RIEMAN III, Ph.D.

*Professor Emeritus of Chemistry, Rutgers,
The State University
Professor Visitante, Universidad Nacional
de Trujillo, Perú*

and

HAROLD F. WALTON

Professor of Chemistry, University of Colorado

PERGAMON PRESS

Oxford—New York—Toronto

Sydney—Braunschweig

1970

В. Риман, Г. Уолтон

**ИОНООБМЕННАЯ
ХРОМАТОГРАФИЯ
В АНАЛИТИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО

канд. хим. наук Н. К. ГАЛКИНОЙ,
канд. хим. наук Г. М. КОЛОСОВОЙ
и И. В. МАТВЕЕВОЙ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

чл.-корр. АН СССР К. В. ЧМУТОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва 1973

Поставленная авторами задача — написать хорошее пособие для аналитиков, изучающих хроматографию, — оказалась «перевыполненной»: книга написана гораздо шире и может служить пособием исследователям, работающим в области сорбционных процессов во всем их многообразии. Авторы мало останавливаются на рецептурах и прописях, а основное внимание уделяют возможностям ионообменной хроматографии.

Прекрасный подбор материала, компактное изложение, обширная библиография делают эту книгу ценным справочным пособием для широкого круга химиков-аналитиков и физикохимиков — работников научно-исследовательских институтов и заводских лабораторий. Она может быть использована как учебное пособие для студентов старших курсов химических и химико-технологических вузов.

РЕДАКЦИЯ ЛИТЕРАТУРЫ ПО ХИМИИ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Список условных обозначений

- A — площадь поперечного сечения колонки;
- a — параметр, введенный для вывода уравнения (51), а затем исключенный; *также* активность; *также* q^*/c (см. гл. 6, разд. Г.1);
- a_w — активность воды;
- Amp — амин;
- B — параметр, равный $\bar{D}\pi^2/r^2$ [уравнение (17)];
- C — коэффициент распределения в хроматографии, т. е. количество компонента в неподвижной фазе каждой тарелки, отнесенное к количеству того же компонента в подвижной фазе той же тарелки в равновесных условиях;
- C_0 — значение C при вымывании чистой водой;
- c — концентрация раствора между зернами смолы;
- D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{сек}$; *также* коэффициент распределения, мл/мг-экв или мл/г ;
- ДВБ — дивинилбензол;
- E — коэффициент селективности, т. е. классическая константа равновесия ионообменной реакции;
- E_A — потенциал асимметрии;
- E_M — мембранный потенциал;
- EDTA — этилендиаминтетрауксусная кислота;
- F — частичное приближение к равновесию; *также* объемная скорость течения, мл/мин ; *также* фарад;
- F_M — объемная доля мономера (т. е. стирола или дивинилбензола) в смеси стирола, дивинилбензола и толуола, из которой получают смолу;
- H — высота или длина колонки; *также* высота теоретической тарелки (см. гл. 6, разд. Г. 1.);
- h_1 — часть высоты колонки, которую проходит компонент образца под действием первого промывного раствора;
- J — содержание компонента образца в фильтрате, ммоль;
- K — коэффициент ионообменного равновесия, определяемый уравнением (10); *также* отношение q^*/C ;
- K — термодинамическая константа ионообменного равновесия;
- K_a — отношение концентрации растворенного вещества во внутреннем растворе смолы к концентрации того же вещества во внешнем растворе;
- K_b — коэффициент распределения, т. е. отношение количества растворенного вещества, сорбированного 1 г сухой смолы, к количеству этого вещества в 1 мл внешнего раствора, мл/г ;
- K_c — параметр, определяемый уравнением (15);
- k — константа, применяемая в высаливающей хроматографии, причем значение ее зависит от электролита и состава образца;
- L — лиганд;
- L — количество электролита, сорбированное 1 г сухой смолы, ммоль/г;

- $L_{n,r}$ — доля компонента образца в растворе между зернами смолы на r -той тарелке после пропускания через колонку nv мл промывного раствора;
 L^* — максимальное значение $L_{n,r}$;
 M — молярность; также v/aH (см. гл. 6, разд. Г. 1.6.).
 M_d — концентрация поглощенных ионов при доннановском равновесии, моль/л;
 M_r — концентрация фиксированных ионов во внутренней фазе, моль/л;
 M_s — концентрация внешнего раствора при равновесии, моль/л; также молярность соли в методе высаливающей хроматографии;
 N — номер тарелки;
 N_B — молярная доля;
 n — ряды целых чисел 1, 2, 3 и т. д. (гл. 6, разд. В. III); также число проходов v мл промывного раствора через колонку;
 n^* — значение n для пика выходной кривой;
 P — число тарелок в 1 см колонки; также давление паров;
 p — число тарелок в колонке;
 Q — удельная обменная емкость, т. е. количество обмениваемых ионов на 1 г сухой смолы;
 Q_t — степень насыщения смолы через время t , мг-экв;
 Q_∞ — степень насыщения смолы через бесконечно большое время, т. е. при равновесии;
 q — количество растворенного вещества в обеих фазах единицы объема колонки;
 q^* — значение q после установления равновесия между двумя фазами;
 \bar{q} — количество растворенного вещества в единице объема смолы;
 \bar{q}^* — значение \bar{q} в равновесных условиях;
 q_0 — количество взятого обменника в мг-экв при изучении кинетики ионообменного процесса;
 R — мономерная единица матрицы ионообменной смолы, включая фиксированный ион;
 R_f — отношение расстояния, пройденного пятном к расстоянию, пройденному проявителем в хроматографии на бумаге;
 R_m — параметр в уравнении (103);
 r — радиус зерен смолы; также порядковый номер тарелки;
 S — произведение растворимости; также растворимость неэлектролита в растворе соли; также энтропия;
 S_0 — растворимость неэлектролита в чистой воде;
 $S_{n,r}$ — доля компонента образца в неподвижной фазе на r -той тарелке после пропускания через колонку nv мл промывного раствора;
 T — абсолютная температура;
 t — время; также отношение x/σ в теории вероятности; также число переносов катиона;
 U — объем фильтрата, мл;
 U^* — объем, отвечающий максимуму концентрации выходной кривой (гл. 6, разд. III) или удерживаемый объем;
 u — объем колонки;
 V — свободный объем колонки, мл;
 V_b — объем смолы, мл;
 V' — свободный объем колонки выше зоны исследуемого вещества;
 V_R — объем раствора в камере смешения, мл;
 V_S — объем неподвижной фазы в колонке, мл;
 V_{wg} — объемное содержание воды в смоле, мл;
 v — свободный объем тарелки, мл; также объем подвижной фазы в еди-

- нице количества бумаги; также объем жидкости, введенной в колонку;
- v_{wg} — объем воды в смоле на одной тарелке колонки, мл;
- v — парциальный эквивалентный объем;
- W — весовое количество смолы в колонке в пересчете на сухое вещество, г;
- W' — вес смолы (в пересчете на сухое вещество) в колонке выше пика исследуемого вещества, г;
- w — количество воды, сорбированной 1 г сухой смолы, г; также весовое количество смолы в пересчете на сухое вещество в одной тарелке колонки г; также весовое количество смолы в пересчете на сухое вещество в единице количества бумаги, г;
- X_B — эквивалентная доля;
- x — расстояние от верха колонки до заданной тарелки или сегмента;
- z — заряд иона;
- α — свободная часть колонки;
- γ — коэффициент активности;
- x — отношение равновесной концентрации обмениваемого иона в смоле к его концентрации в растворе в уравнении (19);
- μ — ионная сила;
- ν — число ионов из одной «молекулы» соли;
- σ — средняя квадратичная ошибка;
- Φ — объем промывного раствора, поступающего в колонку из смесителя, мл; также объем, соответствующий выходу пика компонента в колонке;
- Φ^* — значение Φ , соответствующее пику выходной кривой;
- ω — ширина выходной кривой, мл.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Стандартные сита США

Номер сита	Размер отверстия, мм	Номер сита	Размер отверстия, мм
20	0,84	250	0,062
50	0,297	280	0,052
100	0,149	325	0,044
150	0,105	400	0,037
200	0,074		

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Предисловие к английскому изданию	6
Глава 1. Введение	7
А. История ионного обмена	7
Б. Синтез ионообменников	11
Б. I. Синтез катионообменников	11
Б. I. а. Конденсационные полимеры	11
Б. I. б. Полимеризационные обменники	13
Б. II. Синтез анионообменных смол	18
Б. II. а. Конденсационные полимеры	18
Б. II. б. Полимеризационные обменники	18
Б. III. Полифункциональные полистирольные смолы	21
Б. III. а. Изомерия положения	24
Б. III. б. Неслучайные поперечные связи	24
В. Марки ионообменных смол	25
Литература	25
Глава 2. Общие свойства ионообменных смол	27
А. Устойчивость	27
А. I. Термическая устойчивость	27
А. I. а. Уменьшение числа поперечных связей	27
А. I. б. Уменьшение числа ионогенных групп	27
А. II. Химическая устойчивость	29
А. III. Радиационная устойчивость	30
А. IV. Механическая прочность	31
Б. Эквивалентность ионообменных реакций	32
В. Обратимость ионообменных реакций	32
Г. Переведение смолы из одной формы в другую	32
Д. Кривые потенциометрического титрования и емкость	34
Д. I. Методика титрования смолы	36
Д. II. Методика определения емкости	36
Е. Сшитость и набухание	37
Е. I. Измерение набухаемости	40
Е. II. Флотационные испытания для смол с одинаковой степенью сшитости	40
Ж. Доннановское равновесие	41
Ж. I. Сульфированные полистирольные смолы	41
Ж. II. Измерение доннановского поглощения	43
Ж. III. Сильноосновные анионообменные смолы	44
З. Сорбция неэлектролитов	44

З.І. Абсорбция или адсорбция	47
И. Катализ с помощью ионообменных смол	48
К. Ионообменные смолы в качестве осушителя	48
Литература	50
Глава 3. Ионообменное равновесие	51
А. Равновесие разделения	51
А.І. Коэффициент селективности	51
А.ІІ. Коэффициент распределения	52
А.ІІІ. Электроселективность	53
Б. Термодинамика ионного обмена	53
Б.І. Константы равновесия	53
Б.ІІ. Энтальпия и энтропия	60
В. Ионная селективность	60
В.І. Экспериментальные данные	60
В.ІІ. Теоретическая обработка	64
В.ІІІ. Смолы и неводные растворители	69
Г. Экспериментальные методы	70
Г.І. Встряхивание	70
Г.І.а. Исходное состояние обменника	70
Г.І.б. Установление равновесия	70
Г.І.в. Температура	71
Г.І.г. Разделение фаз	71
Г.І.д. Доннановское поглощение	72
Г.І.е. Ошибки анализа	72
Г.ІІ. Методы радиоактивного и концентрационного импульсов	72
Литература	73
Глава 4. Кинетика ионообменных реакций	74
А. Скоростьопределяющая стадия	74
Б. Экспериментальные методы	75
Б.І. Метод тонкого слоя	75
Б.ІІ. Метод ограниченного обмена (кинетика и статике)	77
Б.ІІІ. Индикаторный метод	78
В. Условия, влияющие на скорость обмена	79
В.І. Размер частиц	79
В.ІІ. Коэффициент внутренней диффузии	80
В.ІІ.а. Набухаемость смолы	80
В.ІІ.б. Температура	81
В.ІІ.в. Природа обменивающихся ионов	81
В.ІІІ. Коэффициент диффузии в пленке	82
В.ІV. Перемешивание	82
В.V. Концентрация раствора	83
Литература	84
Глава 5. Применение ионного обмена	85
А. Приготовление, хранение и использование ионообменных колонок	85
А.І. Колонка	85
А.ІІ. Смола	86
А.ІІ.а. Удаление пыли	86
А.ІІ.б. Подготовка смолы	86
А.ІІ.в. Регенерация	88
А.ІІ.г. Промывание	88
А.ІІ.д. Скорость течения	88

Б.	Подготовка и очистка реагентов	88
Б. I.	Деионизация	88
Б. I. а.	Деионизация воды	88
Б. I. б.	Деионизация неэлектролитов	90
Б. I. в.	Удаление ионов из хроматографической бумаги	91
Б. I. г.	Удаление обычных электролитов из полиэлектролитов	91
Б. II.	Разнообразные ионообменные методы приготовления и очистки реактивов	91
Б. II. а.	Очистка гидроокиси натрия и калия от карбонатов	91
Б. II. б.	Нитрит калия	92
Б. II. в.	Фоновые электролиты в полярографии	93
В.	Удаление примесей	93
В. I.	Удаление катионов	93
В. I. а.	Определение фосфатов	94
В. I. б.	Определение мышьяка	94
В. I. в.	Определение борат-иона	95
В. I. г.	Определение сульфатов	95
В. I. д.	Определение селена	95
В. I. е.	Определение фтора	95
В. I. ж.	Определение рутения	96
В. I. з.	Определение урана	96
В. I. и.	Определение индия с помощью активационного анализа	97
В. I. к.	Определение нейтральных примесей в высокомолекулярных аминах	97
В. II.	Удаление анионов	98
В. II. а.	Удаление фосфатов	98
В. II. б.	Определение метилпентоз	98
В. II. в.	Определение щелочных металлов и присутствие других металлов	98
В. II. г.	Определение кальция и магния в присутствии других металлов	99
В. II. д.	Определение иттрия и редкоземельных элементов и стали	99
В. II. е.	Отделение урана от щелочных и щелочноземельных металлов	100
В. III.	Разные аналитические separations	100
В. III. а.	Анализ мыла и жиров	100
В. III. б.	Определение жирных кислот в жирах	100
В. III. в.	Определение бетаина в соке сахарной свеклы	101
В. III. г.	Определение иона аммония в крови	101
В. III. д.	Удаление солей из аминокислот и конденсированных фосфатов	102
В. III. е.	Спектрофотометрическое определение силикатов	102
Г.	Определение общего солесодержания	102
Г. I.	Источники ошибок	103
Г. II.	Применения	104
Д.	Растворение нерастворимых солей	105
Д. I.	Применения	106
Е.	Концентрирование микрокомпонентов	108
Е. I.	Концентрирование из растворов с невысоким содержанием электролитов	108
Е. I. а.	Анализ озерных вод	109
Е. I. б.	Определение титана и природных водах	110
Е. I. в.	Определение иода-131 в питьевой воде	110
Е. I. г.	Определение металлов в сахарозе	110
Е. I. д.	Определение стронция-90 в молоке	111
Е. I. ж.	Определение меди в смазочном масле	111

Е. I. з. Определение веществ, содержащих азот, в бензине	111
Е. II. Извлечение микрокомпонентов из концентрированных растворов электролитов	112
Е. III. Качественный капельный анализ на смолах	113
Литература	114
Глава 6. Теория ионообменной хроматографии	117
А. Виды ионообменной хроматографии	117
А. I. Элютивная ионообменная хроматография	117
А. II. Фронтальная ионообменная хроматография	118
А. III. Вытеснительная ионообменная хроматография	120
А. IV. Достоинства и недостатки разных видов хроматографии	121
Б. Значение теоретических подходов	122
В. Теория тарелок в элютивной ионообменной хроматографии	124
В. I. История создания теории тарелок	124
В. II. Предпосылки теории тарелок	125
В. III. Уравнение для расчета объема раствора, соответствующего пику выходной кривой	126
В. III. а. Постоянство значения C	129
В. IV. Влияние концентрации промывного раствора	130
В. V. Влияние pH промывного раствора	133
В. VI. Влияние присутствия в промывном растворе комплексообразующего реагента	137
В. VII. Уравнение выходной кривой	140
В. VII. а. Уравнение кривой Гаусса	141
В. VII. б. Расчет числа теоретических тарелок	144
В. VII. в. Экспериментальная проверка уравнения кривой Гаусса	144
В. VII. г. Уравнение для расчета необходимой длины колонки	145
В. VII. д. Уравнение для расчета числа компонентов смеси, которое можно разделить на колонке заданной длины	148
В. VII. е. Выбор соотношения между C_1 и C_2	150
В. VIII. Расчет U^* при изменении промывного раствора в процессе опыта	151
В. VIII. а. Ступенчатое изменение	151
В. VIII. б. Градиентное вымывание	153
В. VIII. в. Сравнение градиентных и ступенчатых изменений концентрации промывного раствора	156
В. IX. Ширина выходных кривых	157
В. X. Рекомендации по практическому применению метода элютивной ионообменной хроматографии для разделения смесей, вытекающие из теории тарелок	158
Г. Теория массопереноса	161
Г. I. Модель Глюкауфа	162
Г. I. а. Отклонение от равновесия	164
Г. I. б. Форма выходной кривой	167
Г. I. в. Заключение	168
Д. Колоночные методы определения коэффициентов распределения	168
Д. I. Соотношение между коэффициентом распределения и объемом фильтра	168
Д. II. Метод радиоактивного импульса	170
Д. III. Метод концентрационного импульса	170
Литература	172
Глава 7. Техника эксперимента в ионообменной хроматографии	174

А. Приготовление колонки	174
А.I. Зернение смолы	174
А.II. Равномерность упаковки	176
А.III. Определение свободного объема и обменной емкости колонки	176
Б. Проведение хроматографического опыта	178
Б.I. Введение пробы в колонку	178
Б.II. Режим течения раствора	179
В. Анализ фильтрата	179
В.I. Пробоотборники	179
В.II. Химические анализы	180
В.II.a. Методика проведения непрерывных анализов	181
Литература	183

Глава 8. Применение ионообменной хроматографии 185

А. Разделение смесей неорганических ионов	185
А.I. Металлы	185
А.I.a. Разделение ионов, не образующих комплексов	195
А.I.б. Катионный обмен в присутствии комплексообразующих реагентов	197
А.I.в. Влияние органических растворителей	201
А.I.г. Анионный обмен в присутствии комплексообразующих реагентов	204
А.I.д. Сочетание анионного и катионного обмена	214
А.II. Неметаллы	215
Б. Разделение органических соединений	217
Б.I. Катионы	218
Б.I.a. Амины и четвертичные соли аммония	218
Б.I.б. Аминокислоты	220
Б.I.в. Производные нуклеиновых кислот — пурины и пиримидины	223
Б.II. Анионы	224
Б.II.a. Алифатические карбоновые кислоты	224
Б.II.б. Ароматические кислоты и фенолы	225
Б.III. Незаряженные молекулы	226
Б.III.a. Комплексные анионы	226
Б.III.б. Комплексные катионы. «Обмен лигандов»	227
Литература	230

Глава 9. Высаливающая хроматография и близкие ей методы 234

А. Метод с исключением иона	234
Б. Разделение посредством вымывания водой или разбавленными водными буферными растворами	236
В. Высаливающая элюентная хроматография	237
В.I. Теория высаливающей элюентной хроматографии	238
В.I.a. Зависимость между коэффициентами распределения и концентрацией элюента в высаливающей хроматографии	238
В.I.б. Значение константы процесса высаливания	240
В.I.в. Выбор промывного раствора	243
В.I.г. Ионообменные смолы с низкой обменной емкостью	245
В.II. Применение высаливающей элюентной хроматографии	247
Г. Элюентная хроматография со смешанными растворителями	248
Г.I. Элюентная растворяющая хроматография	248
Г.II. Вымывание сильно гидрофильных неэлектролитов смешанными растворителями	251

Г. III. Вымывание разбавленными буферными растворами в неводных или смешанных растворителях	252
Г. IV. Высаливающая элюентная хроматография с применением смешанных растворителей	253
Д. Сравнение с газо-жидкостной хроматографией	254
Д. I. Преимущества газо-жидкостной хроматографии	254
Д. II. Преимущества хроматографии на ионообменных смолах	255
Е. Фронтальная жидкостная хроматография на смолах	256
Литература	260
Глава 10. Ионообменники особого вида	262
А. Пористые смолы	262
А. I. ауэкс 21К	262
А. II. Крупносетчатые смолы	262
А. II. а. Получение крупносетчатых смол	262
А. II. б. Кинетика обмена на крупносетчатых смолах	265
А. II. в. Коэффициенты селективности крупносетчатых смол	266
А. II. г. Доннановское поглощение крупносетчатых смол	267
А. II. д. Другие свойства крупносетчатых смол	267
А. III. Применение пористых смол	269
А. III. а. Выводы	270
Б. Смолы с взаимопроницающей сетчатой структурой	270
В. Смолы, вызывающие задержку ионов	271
Г. Ионообменные мембраны	273
Г. I. Способы приготовления ионообменных мембран	273
Г. II. Свойства ионообменных мембран	274
Г. II. а. Потенциалы мембран	274
Г. II. б. Избирательная проницаемость	276
Г. III. Применение ионообменных мембран	277
Г. III. а. Определение активностей ионов	277
Г. III. б. Применение мембран в качестве индикаторных электродов при титровании	279
Г. III. в. Применение мембран в качестве контрольного прибора в хроматографии	279
Г. III. г. Разделение аминокислот на группы	281
Г. III. д. Кулонометрическое титрование	281
Г. III. е. Непрерывная электрохроматография	283
Г. III. ж. Рентгеновская эмиссионная спектрография	284
Д. Неорганические ионообменники	284
Д. I. Гидроокиси	285
Д. II. Соли многовалентных металлов	288
Д. II. а. Фосфат циркония	288
Д. II. б. Другие соли многовалентных металлов	293
Д. III. Соли гетерополикислот	294
Д. III. а. Применение ионообменников из гетерополикислот	296
Д. IV. Молекулярные сита	296
Д. V. Другие неорганические ионообменники	299
Е. Жидкие ионообменники	301
Е. I. Жидкие анионообменники	301
Е. II. Жидкие катионообменники	302
Е. III. Требования, предъявляемые к жидким ионообменникам	303
Е. IV. Сравнение с ионообменными смолами	304
Е. V. Теория	305
Е. V. а. Теория жидких анионообменников	305
Е. V. б. Теория жидких катионообменников	309
Е. V. в. Синергический эффект	310

Е. VI. Применение жидких ионообменников	310
Ж. Ионообменная бумага	315
Ж. I. Теория хроматографии на ионообменной бумаге	315
Ж. II. Ионообменная целлюлоза	318
Ж. II. а. Хроматография на бумаге из ионообменной целлюлозы	320
Ж. III. Бумага, пропитанная ионообменными смолами	323
Ж. IV. Бумага, пропитанная неорганическими ионообменниками	328
Ж. V. Бумага, пропитанная жидкими ионообменниками	329
Ж. VI. Сравнение хроматографии на бумаге с колоночной хроматографией	331
З. Ионообменники на основе углеводов	331
З. I. Приготовление целлюлозных ионообменников	332
З. II. Применение целлюлозных ионообменников	333
З. II. а. Белки	334
З. II. б. Нуклеотиды	335
З. II. в. Углеводы	335
З. II. г. Различные случаи разделения органических веществ	335
З. II. д. Неорганические ионы	336
И. Тонкослойная хроматография	337
И. I. Целлюлозные обменники	337
И. II. Ионообменные смолы	338
И. III. Другие виды ионообменников	339
К. Хроматографическое разделение рацемических соединений	339
К. I. Оптически активные анионообменники	339
К. II. Оптически неактивные смолы с оптически активными обмениваемыми ионами	342
К. III. Хроматографическое разделение диастереоизомеров на оптически неактивной неподвижной фазе	343
Литература	344
Глава II. Исследование комплексных ионов	349
А. Разделение кинетически устойчивых комплексов	349
Б. Определение констант устойчивости при помощи ионного обмена	350
Б. I. Исследование равновесия с применением катионообменных смол	351
Б. I. а. Случай, когда комплексы не сорбируются	351
Б. I. б. Случай сорбции одного катионного комплекса	353
Б. II. Определение констант устойчивости при помощи хроматографии на бумаге	356
Б. III. Мембраны из ионообменных смол	357
Б. IV. Анионообменные смолы	359
В. Анионные хлоридные комплексы	360
Г. Комплексы металла с амино- и аминок группами	362
Литература	364
Приложение 1	366
Список условных обозначений	366
Приложение 2	368
Стандартные сита США	368

ПРЕДИСЛОВИЕ

Явление ионного обмена в классической аналитической химии чаще всего встречается в реакциях, ведущих к образованию осадков, получению окрашенных растворимых соединений и т. п. В предлагаемой книге авторы рассматривают хроматографические аспекты применения ионного обмена. Иначе говоря, речь идет об ионном обмене в гетерогенных системах в динамических условиях при течении раствора через колонку с зерненым сорбентом или при капиллярном перемещении по бумаге и по тонкому слою порошкообразного поглотителя.

Книга подобного рода неизбежно содержит элементы теории хроматографии во всем ее многообразии. По мере совершенствования метода теория его освобождается от излишних усложнений и становится более стройной. Риману и Уолтону удалось донести до читателя эти материалы сжато и очень квалифицированно.

Одиннадцать глав книги охватывают почти все вопросы жидкостной хроматографии. Изложение начинается с описания современных ионообменников — ионообменных смол, их синтеза, свойств, стабильности и областей применения. Вопросам статике (равновесия), кинетики и динамики уделяется несколько глав, снабженных обширными библиографическими списками. Вариантам применения ионного обмена в гетерогенных системах посвящены последующие разделы книги. В них описаны неорганические и жидкие ионообменники, читатель знакомится с ионообменными бумагами, тонкослойной ионообменной хроматографией и т. п. Все эти материалы предлагаются отнюдь не в описательной форме; обсуждается теория процесса, метод рассматривается с количественной точки зрения и иногда в нескольких вариантах. Последняя глава книги посвящена изучению комплексных ионов при помощи ионообменной хроматографии в колонке, на бумаге и с применением мембран.

Хороший подбор материала, компактное изложение, богатая библиография — все это встречается не так уж часто. Можно заранее сказать, что предлагаемая книга явится полезным пособием для изучающих хроматографию.

К. Чмутов

ПРЕДИСЛОВИЕ К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

Цель этой книги — показать химикам-аналитикам широкие возможности ионного обмена в аналитической химии. Для того чтобы читатели могли правильно понять рекомендуемые методы, значительное место в книге отведено синтезу, структуре и свойствам ионообменных материалов, и не только хорошо известных синтетических ионообменных смол, но также и неорганических обменников, целлюлозы и жидких ионообменников.

В книге выделена тарелочная теория равновесной хроматографии, которая, будучи теоретически менее строгой, чем теория массопереноса, более полезна для аналитика, желающего рассчитать из данных нескольких экспериментов концентрацию и pH промывного раствора, обеспечивающих наибольший эффект при разделении конкретной смеси.

*В. Риман
Г. Уолтон*

Глава I

ВВЕДЕНИЕ

А. ИСТОРИЯ ИОННОГО ОБМЕНА

Самым первым (около 3000 лет до н. э.) упоминанием о применении ионного обмена, вероятно, было «чудо» превращения соленой воды источника Мара в питьевую. При соприкосновении с древесиной, часть целлюлозы которой была окислена до карбоксильных групп, «горькая» соль (сернокислый магний) удалялась, возможно, с помощью ионообменной реакции



за которой следовала нейтрализация получающейся серной кислоты известняком



Впервые (1850 г.) об исследовании ионного обмена сообщалось в работе английского агрохимика Томпсона [1], который нашел, что при пропускании раствора сульфата аммония через слой почвы все ионы аммония или часть их удалялись и замещались ионом кальция. Он назвал это явление «основным обменом». Необходимо помнить, что ионная концепция Аррениуса была опубликована только в 1887 г.

В том же году (1850) другой англичанин, Уэй [2], опубликовал более подробный доклад под названием «О способности почв поглощать удобрения». В одном из 96 экспериментов он пропускал раствор сульфата аммония через колонку с почвой длиной 45,72 см. Уэй писал: «При фильтровании трех унций жидкости не было обнаружено следов солей аммония в фильтрате; серную кислоту, которая присутствовала в самых первых порциях, нейтрализовали известью. При этом жидкость так сильно насыщалась сульфатом кальция, что после нескольких минут из нее осаждалась соль». После описания подобных экспериментов с другими солями он писал: «Таким образом было доказано, что основные соли аммония, калия, магния и натрия действительно поглощаются почвой».

Исследования Уэя давали также ключ к выявлению тех компонентов почвы, которые обладали способностью к ионному обмену. Он констатировал, что почва состоит главным образом из песка, глины и веществ растительного происхождения. Эксперименты с чистым песком убедили его в том, что песок не обладает

ионообменными свойствами. Затем он проводил эксперименты с почвой, предварительно «обожженной в закрытом гессенском тигле в лабораторной печи», и нашел, что ионообменная емкость такой почвы значительно меньше, но не мог решить, уменьшилась ли обменная емкость глины при обжиге или остаточная обменная емкость определяется древесным углем. Затем он разрушал органические вещества почвы путем многократного выпаривания с концентрированной азотной кислотой и испытывал эту почву на способность к обмену, которая оказалась ниже, чем у необработанной почвы, но значительно более высокой, чем способность к обмену «обожженной» почвы. Таким образом, Уэй пришел к выводу, что некоторая составная часть в глине определяет обменную способность.

Спустя два года Уэй [3] опубликовал исследования о природе ионообменных составляющих почвы. Он определил способность к обмену тонко размолотых альбита, полевого шпата и силиката кальция, приготовленного путем смешивания растворов силиката натрия и соли кальция. Полученные результаты были отрицательны. Затем он приготовил студнеобразный алюмосиликат натрия, смешав растворы алюмината и силиката натрия. После неполного высушивания состав полученного вещества соответствовал приблизительно формуле $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Из этого соединения он приготовил с помощью ионного обмена аналоги, содержавшие калий и кальций. Каждый из этих двойных силикатов поглощал ион аммония из его раствора. Это позволило сделать вывод, что способная к ионному обмену составная часть почв — двойной силикат алюминия с натрием, калием или кальцием.

Уэй полагал при этом, что «основания» замещают друг друга в двойном силикате в следующем порядке: Na, K, Ca, Mg, NH_4 (последний наиболее прочно связан) независимо от их относительной концентрации. Такой вывод вызвал, однако, резкие возражения, поскольку классическая работа Гульдберга и Вааге об обратимых реакциях была опубликована лишь в 1867 г. Сделанное заключение поставило другие вопросы. Как может ион аммония, связанный обменником, снабжать азотом растения? Для ответа на этот вопрос Уэй предположил, что растворимость двойного силиката достаточна, чтобы удовлетворить потребность растений, так как в присутствии растворимых в воде солей почвы она увеличивается. (Некоторые химики и теперь совершают значительную ошибку, пренебрегая влиянием ионной силы на растворимость осадка и константой ионизации слабых кислот.)

Работа Уэя подверглась резкой критике со стороны известного ученого Либиха [5], полагавшего, что растворимость цеолита аммония недостаточна для обеспечения растений азотом. Так как принцип обратимости химических реакций в то время еще не был известен, Либих пришел к выводу, что Уэй в своей

H_2O
 Na_2O
 K_2O
 CaO
 MgO
 Al_2O_3
 Fe_2O_3
 SiO_2

В табл. 1
эквивален
кремния.
Как
таблицы,
выветрива
замещении
нием, магн
меньшей с
нии алюми
В более
[8] Лембер
ментальны
того, что
жет проис
мен. Он ан
пы анал
и выдержи
периодичес
(в молях),
и в измене
та происхо
рий, сопро

работе заблуждается. После статьи Гульдберга и Вааге другой немецкий исследователь Вигнер [6] выступил в поддержку Уэя.

Исследования геохимиков также дали доказательства ионного обмена. Так, Лемберг [7] анализировал два образца олигоклаза: один слегка, другой сильно выветрелый. Он брал образцы из одной и той же геологической формации и из соседних точек, полагая, что после выветривания они имеют одинаковый состав.

Таблица 1

Влияние выветривания на состав олигоклаза

Окислы	Слабо выветрелая порода			Сильно выветрелая порода		
	%	ммоль	мг-экв	%	ммоль	мг-экв
H ₂ O	1,50	1,75	3,50	1,71	2,00	4,00
Na ₂ O	4,71	1,595	3,19	1,69	0,572	1,14
K ₂ O	6,99	1,560	3,12	8,48	1,891	3,78
CaO	0,77	0,288	0,58	2,23	0,835	1,67
MgO	2,14	1,115	2,23	2,34	1,220	2,44
Al ₂ O ₃	18,04	3,719	22,31	16,78	3,464	20,78
Fe ₂ O ₃	2,88	0,380	2,28	3,90	0,513	3,08
SiO ₂	62,97	22,000		62,87	22,000	

В табл. 1 приведены определенные из его анализов молярные и эквивалентные отношения в расчете на 22,00 ммоль двуокиси кремния.

Как видно из данных таблицы, химический эффект выветривания проявляется в замещении натрия кальцием, магнием и калием и в меньшей степени в замещении алюминия железом.

В более поздней статье [8] Лемберг привел экспериментальные доказательства того, что в минералах может происходить ионный обмен. Он анализировал образцы анальцима — исходного

и выдержанного в растворе хлорида калия в течение 3 мес. при периодической смене раствора. В табл. 2 приведен состав окислов (в молях), ассоциированных с 2,000 молями кремния в исходном и в измененном минерале. В пределах погрешностей эксперимента происходит полный и стехиометрический обмен калия на натрий, сопровождаемый потерей приблизительно 1 моля воды.

Таблица 2

Влияние водного раствора хлорида калия на анальцим

Окислы	Количество окисла ■ образце на 2,000 моля SiO ₂ , моль	
	исходный	измененный
H ₂ O	1,042	0,233
Al ₂ O ₃	0,460	0,474
CaO	0,019	0,017
K ₂ O	0,000	0,448
Na ₂ O	0,450	0,000
SiO ₂	2,000	2,000

Лемберг доказал, что подобный обмен обратим и происходит в минерале, находящемся в контакте с раствором или расплавом соли.

В истории ионного обмена Р. Ганс известен как основоположник использования природных и синтетических цеолитов в промышленности.

В первом десятилетии текущего столетия многие страны выдали Гансу патенты на производство синтетических цеолитов, умягчение воды и замещение калия в мелассе кальцием для кристаллизации сахара и подобных веществ. Последние две области — единственные, в которых широко использовались силикатные обменники.

Значительный успех был достигнут в 1935 г. Адамсом и Холмсом [9], опубликовавшими первую статью по синтезу ионообменных смол. Им удалось получить различные полимеры бензола с формальдегидом. Благодаря наличию фенольных гидроксильных групп полученные продукты были катионообменниками слабокислотного типа, т. е. ограниченно реагировали с катионами в нейтральном растворе. Адамс и Холмс синтезировали анионообменник на основе *m*-фенилендиамин и формальдегида, который содержал ароматические аминогруппы и был анионообменником слабоосновного типа.

Хотя ионообменники, полученные Адамсом и Холмсом, не имеют в настоящее время практического применения, работа этих исследователей очень важна, так как она указала путь для синтеза других синтетических ионообменников с лучшими свойствами. Менее чем десятилетие потребовалось для синтеза фенолформальдегидных ионообменников с сульфогруппами, присоединенными к бензольным кольцам или непосредственно, или через метиленовую группу, т. е. для создания бифункциональных ионообменников с одной сильнокислотной группой, способной к обмену катионов при низких рН. Д'Алелио [11] синтезировал сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола — первый монофункциональный сильнокислотный ионообменник. Вскоре после первой работы Адамса и Холмса были синтезированы анионообменники слабоосновного и сильноосновного типов.

Преимущества синтетических обменников по сравнению с силикатными следующие: 1) синтетические ионообменники обладают большей механической прочностью, поэтому значительно меньше изменяются при перемешивании; 2) синтетические обменники можно приготовить в виде шариков одинакового размера, которые оказывают меньшее сопротивление при протекании раствора через них; 3) они обладают большей обменной емкостью (в мг-экв/г или мг-экв/мл колоночного объема) и 4) значительно большей скоростью обмена; 5) в отличие от силикатных синтетические ионообменники химически более устойчивы при низких

pH и, следовательно, их можно использовать для обмена ионов водорода; 6) свойства ионообменников, такие, как кислотность или основность и степень поперечной связанности, могут изменяться в широких пределах и тем самым отвечать различным требованиям.

Эти преимущества привели к широкому развитию теоретического и практического изучения ионообменников, так что 1935 г. можно считать началом эры ионообменников.

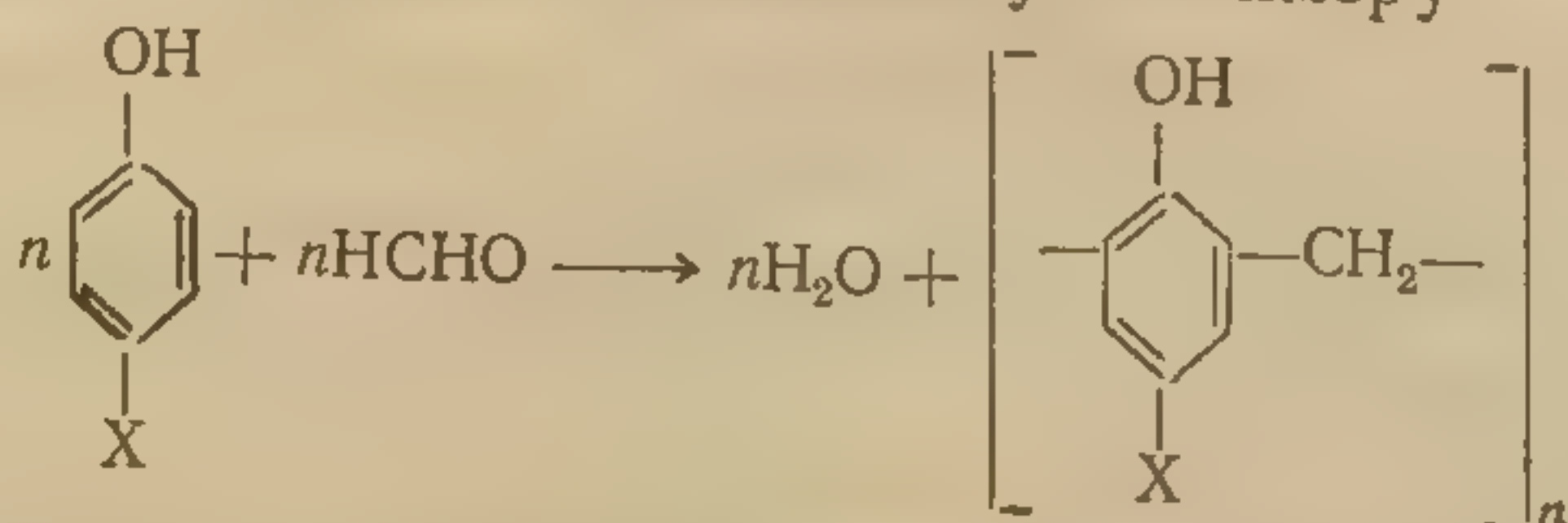
Б. СИНТЕЗ ИОНООБМЕННИКОВ

Ионообменник представляет собой поперечносвязанный полимер, содержащий ионизованные или способные к обмену группы, например $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}_3\text{Cl}$ или NMe_3Cl . Ионообменники с большим числом поперечных связей (24%) имеют плотную непроницаемую структуру. Ионы внешнего раствора не могут диффундировать внутрь подобных обменников, и обмен происходит только на поверхности частиц обменника. Следовательно, обменная емкость этих ионообменников очень мала. Ионообменники с меньшей степенью сшитости поглощают воду и набухают при контакте с водой или водным раствором. Обменивающиеся ионы могут диффундировать внутрь обменника, т. е. все ионогенные группы могут принимать участие в обмене, и обменная емкость может резко увеличиться. Ионообменники с очень малым числом поперечных связей поглощают так много воды, что ведут себя подобно студню. По физическим свойствам такие ионообменники мало пригодны как для лабораторных, так и для промышленных применений. Набухание ионообменников более подробно обсуждается в гл. 2, разд. Е.

Б.1. Синтез катионообменников

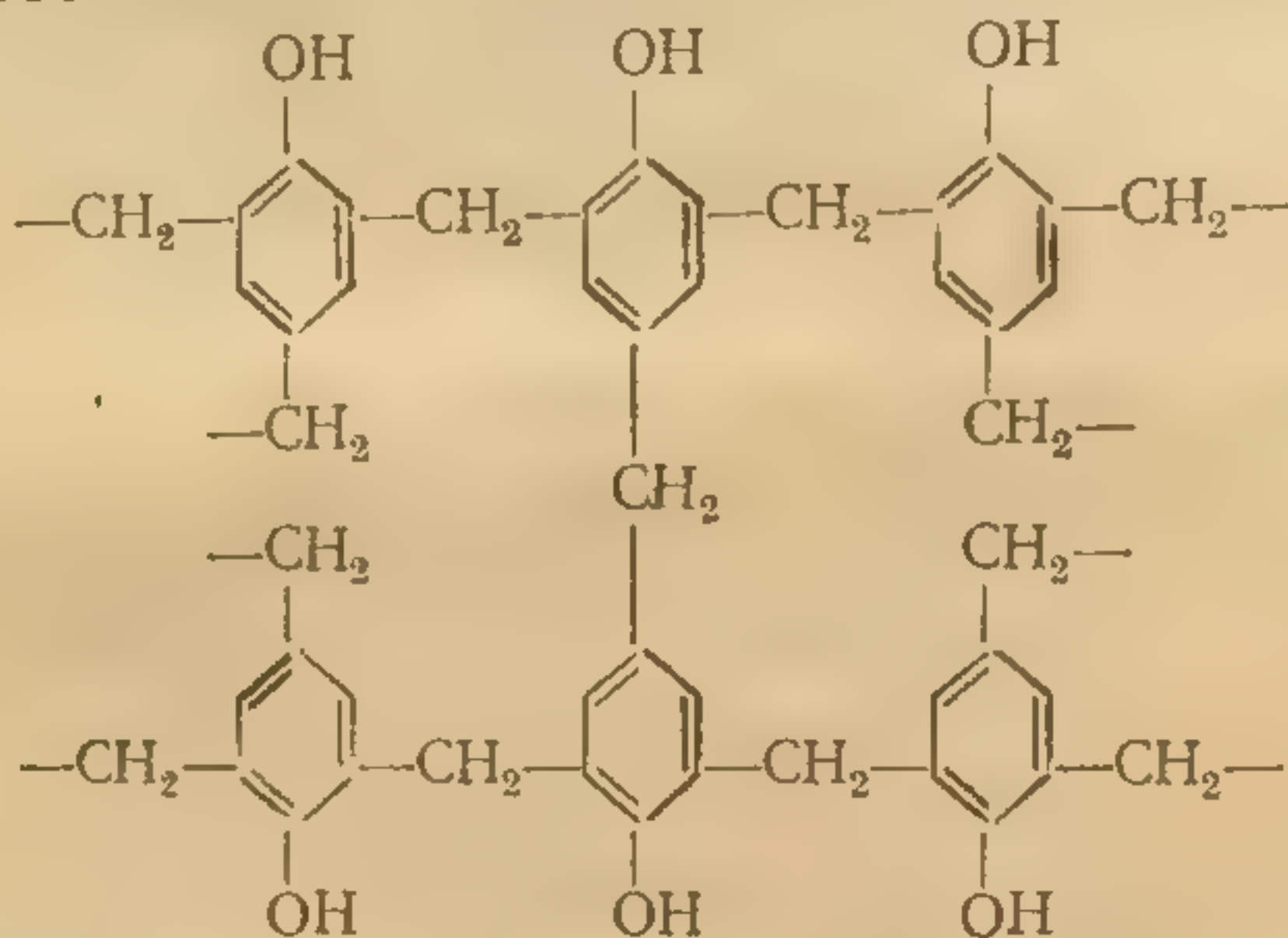
Б.1.а. Конденсационные полимеры

При конденсационной полимеризации мономеров выделяется молекула воды. Например, реакция *n*-замещенного фенола и формальдегида приводит к линейному полимеру

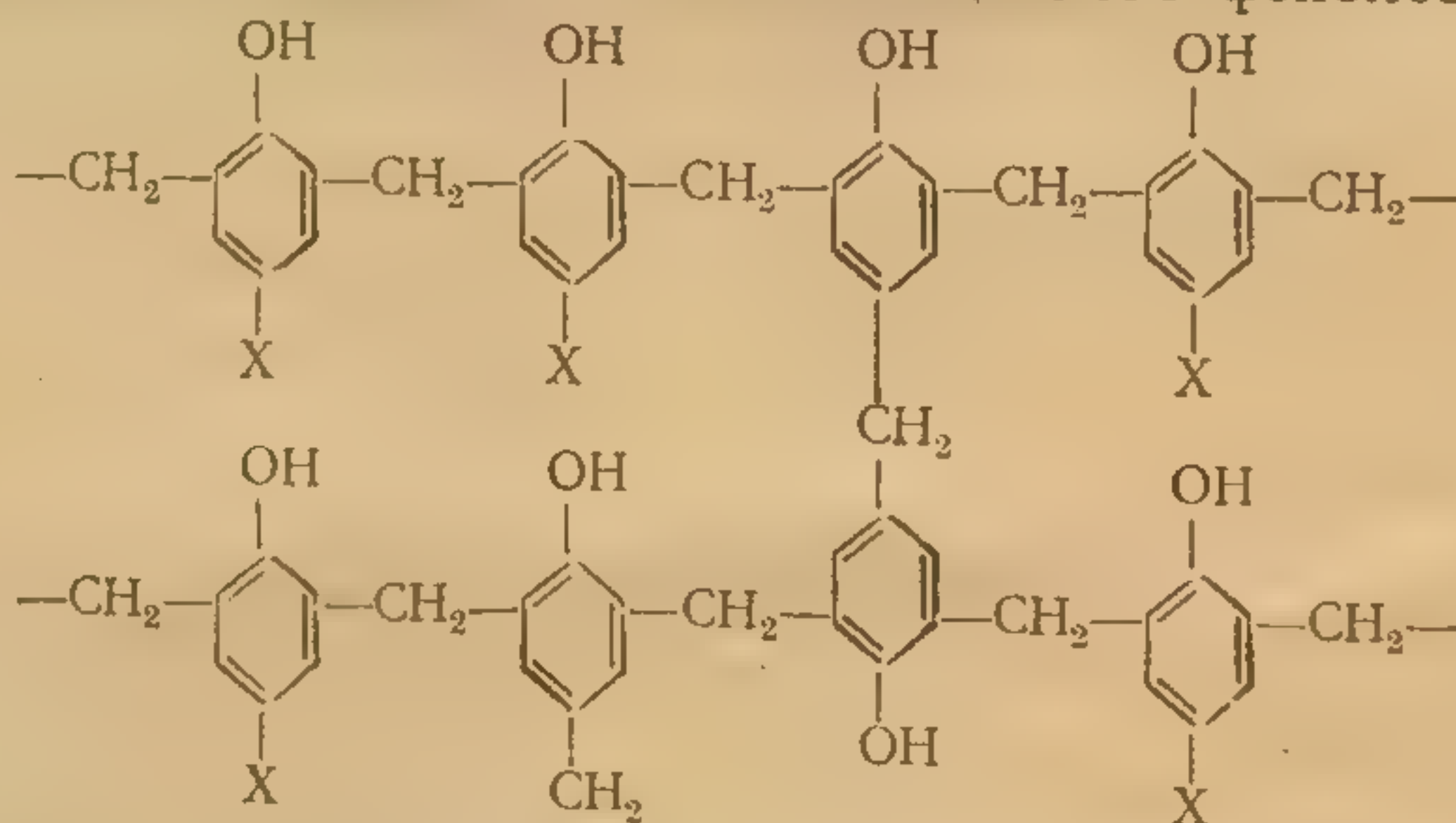


где X — соответствующая алкильная группа. Поперечные связи при этом не образуются, так как каждая молекула *n*-замещенного

фенола реагирует с формальдегидом только в двух *орто*-положениях к гидроксильной группе. Незамещенный фенол может реагировать с формальдегидом по трем группам: в двух *орто*-и одном *пара*-положениях. Таким образом, реакция между фенолом и формальдегидом в молярном отношении 2 : 3 позволяет получить ионообменник с большим числом поперечных связей.



Если смесь *n*-замещенного и незамещенного фенолов обрабатывать соответствующим количеством формальдегида, молекулы замещенного фенола образуют полимерные цепи, а молекулы незамещенного служат для создания поперечных связей между этими цепями. Таким образом, степень сшитости можно регулировать соотношением *n*-замещенного и незамещенного фенолов.



Приведенная структурная формула соответствует катионообменнику. Атомы водорода гидроксильных групп могут замещаться металлом. Однако константа ионизации фенола настолько мала ($pK \cong 10$), что обмен может происходить только при высоких pH . Другими словами, этот катионообменник характеризуется слабокислотными свойствами.

Если X в вышеприведенном ионообменнике — сульфогруппа, то он обладает свойствами как сильной, так и слабой кислоты. Водород сульфогруппы может замещаться металлом при любом

pH, но фенольный водород обменивается только в щелочном растворе. Ионообменная смола такого типа называется бифункциональной.

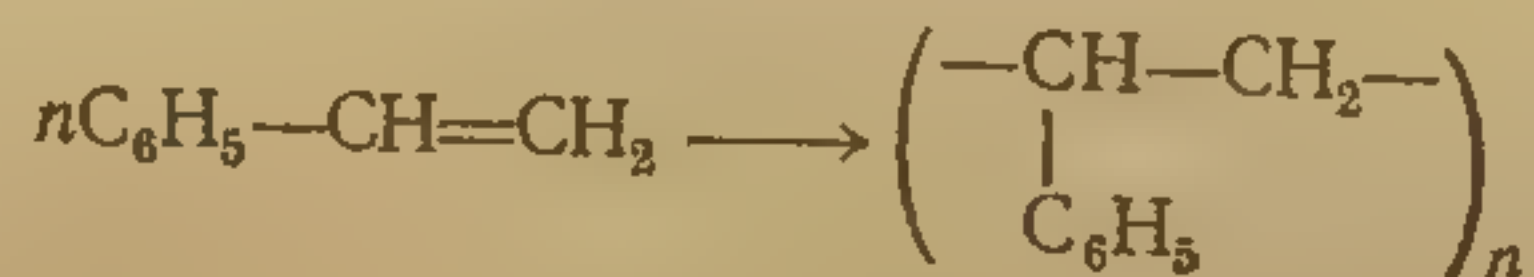
Другую бифункциональную смолу можно получить, если X — карбоксильная группа. Такой ионообменник обладает свойствами средней и очень слабой кислоты.

В предыдущих примерах в исходных мономере присутствовала по крайней мере одна ионогенная группа. Ионогенную группу можно также вводить во время синтеза. Например, с помощью реакции фенолята натрия, сульфита натрия и формальдегида получается ионообменник с группами $-\text{ONa}$ и $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$. Есть еще и другие способы вводить ионогенную группу в синтезируемую смолу. Ионообменник с фенольными и арилсульфогруппами может быть приготовлен сульфированием фенольной смолы.

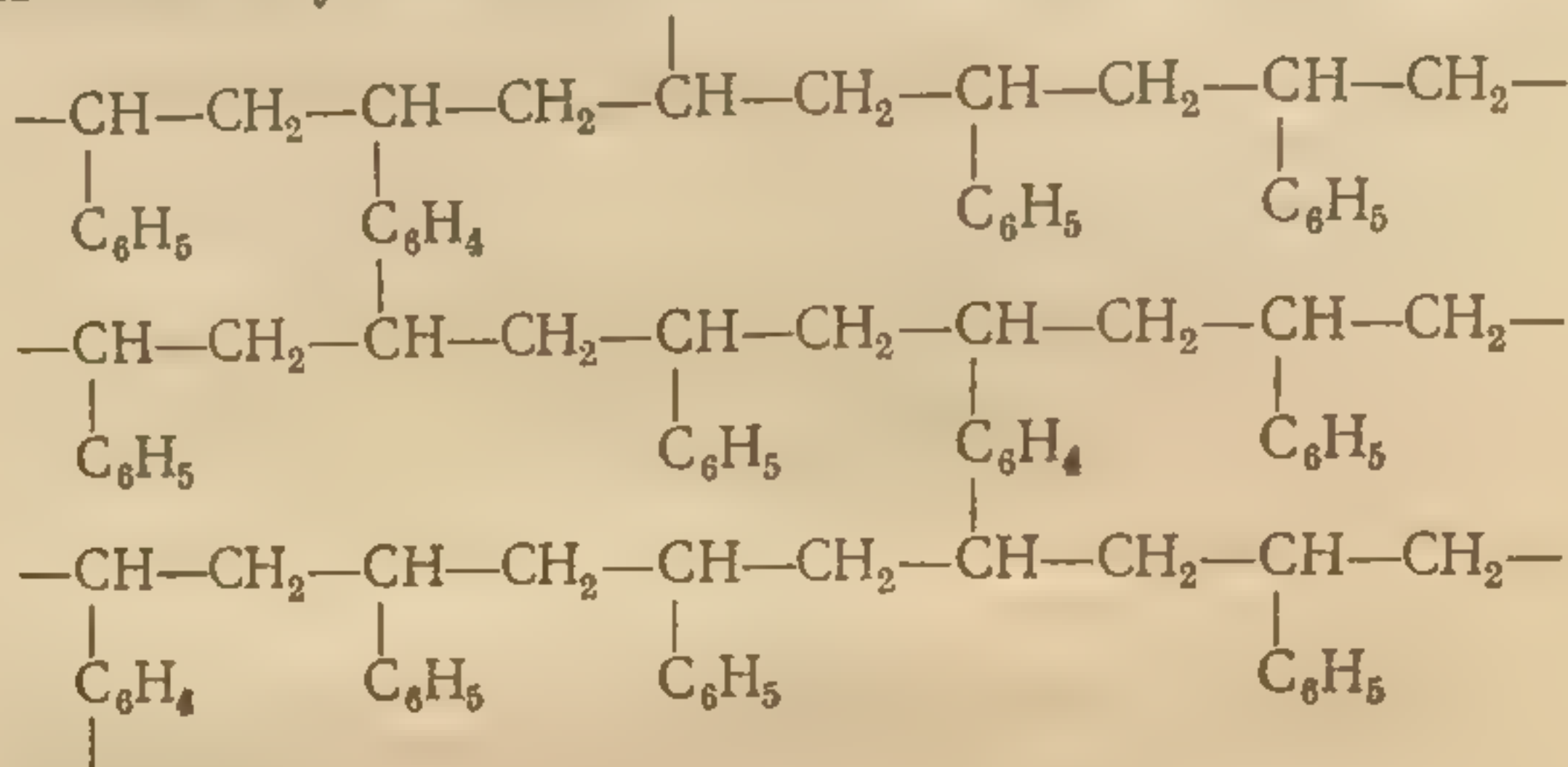
Метод конденсационной полимеризации сыграл важную роль в первый период развития ионного обмена, и приведенные выше синтезы ионообменников представляют лишь небольшую долю таких синтезов, описанных в литературе. Почти все важные для аналитической химии ионообменники в настоящее время синтезируются методом полимеризации. В сравнении с методом полимеризации реакция конденсации имеет четыре важных недостатка: 1) Получающиеся продукты менее устойчивы по отношению к окислителям. 2) Продукты обычно получают в виде блока, который затем измельчают до соответствующего размера; продукты же полимеризации состоят из маленьких шариков почти одинакового размера. 3) Большинство конденсационных смол бифункциональны, в то время как методом полимеризации получают монофункциональные ионообменники. 4) При конденсационном методе обычно труднее регулировать степень сшитости и обменную емкость продукта, чем в методе полимеризации. Однако, ионообменники конденсационного типа более устойчивы к гамма-излучению.

Б.1.6. Полимеризационные обменники

Б.1.6.1. Приготовление шариков поперечносвязанного полистирола. В методе полимеризации момеры соединяются по механизму свободных радикалов без удаления каких-либо небольших молекул. Например, стирол полимеризуется при действии катализатора такого, как перекись бензоила, и умеренном нагревании в линейный полистирол



Если нагреть смесь стирола и дивинилбензола с катализатором, то молекулы стирола образуют линейные полимерные цепи, соединенные молекулами дивинилбензола (ДВБ) [11].



Степень сшитости регулируется отношением ДВБ и стирола в исходной смеси. Чистый ДВБ слишком дорог для этой цели, и в промышленности используют смесь ДВБ и этилстирола в приблизительно равных весовых количествах. ДВБ и этилстирол в свою очередь состоят из смеси трех изомеров. Принятая числовая величина степени сшитости углеводородного сополимера и ионообменника определяется номинальным содержанием ДВБ, т. е. количеством (в мольных процентах) чистого ДВБ в исходной смеси. Присутствие этилстирола в смеси мономеров определяется этилзамещениями некоторых бензольных колец конечного продукта. Изменениями в составе продажного дивинилбензола частично объясняются различия, наблюдаемые для разных партий идентичных ионообменных смол.

Ионообменные смолы в виде мелких шариков более удобны для большинства процессов, чем смола в виде неправильных частиц, получаемых дроблением крупного куска. Мелкие шарики [11, 12] полистирольной смолы получают, эмульгируя смесь стирола, ДВБ и катализатора в водном растворе эмульгатора и нагревая до 90 °С. Средний размер шариков (называемых перлами или бусинками) зависит от концентрации и природы эмульгатора и интенсивности перемешивания.

Б.1.6.2. Сульфирование шариков полистирольной смолы. Следующей ступенью в производстве сильнокислотных катионообменников является сульфирование шариков поперечносвязанного полистирола обработкой концентрированной серной кислотой в течение нескольких часов при 100 °С. При этом каждое бензольное кольцо полимера сульфируется независимо от того, имеет ли оно один или два заместителя —CH—CH₂— или этильную группу, образовавшуюся из этилстирола.

Реакция кажется простой, однако если не принять меры, то могут возникнуть затруднения. Сульфирование начинается на поверхности шариков и развивается внутрь зерна, сопровождаясь

выделением тепла и набуханием. При этом внешние слои зерна расширяются, вызывая растяжение внутренних слоев, что может привести к растрескиванию шариков. Чтобы избежать этого, шарики перед сульфированием обрабатывают растворителем, в котором они набухают. Для этой цели используют толуол, четыреххлористый этилен, треххлористый этилен или дихлорэтан. Объем зерна в этих растворителях увеличивается в течение 20 ч соответственно на 15, 60, 68 и 72% [13].

После сульфирования шарики отфильтровывают через пористый стеклянный фильтр. Если серную кислоту, которая использовалась для сульфирования, отмывать слишком быстро, то резкое расширение зерен может привести к их растрескиванию. Шарики можно отмыть до полного удаления кислоты медленным пропусканием воды в течение 24 ч или промыть сначала 26%-ным, а затем более разбавленными растворами хлористого натрия [13].

Хлорсульфоновая кислота ClSO_3H — более современный сульфрующий реагент. Зайферт [14] обрабатывал шарики сополимера этой кислотой при 60 °С и получал полистирол с сульфохлоридными группами. Последний при 50 °С легко гидролизуются водой до сульфокислоты.

Большинство сульфополистирольных смол имеет одну сульфогруппу почти на каждое бензольное кольцо. Можно легко рассчитать, что в сульфированной смоле с обменной емкостью 5,20 мг-экв/г, полученной из смеси 84,00 мол. % стирола и по 8,00 мол. % ДВБ и этилстирола, молярное отношение сульфогрупп к бензольным кольцам равно 0,97.

Б.1.6.3. Сульфированные полистирольные смолы низкой емкости. Для промышленных [15] и аналитических целей [16, 17], а также для некоторых теоретических исследований [18, 19] желательно иметь смолы с меньшей степенью сульфирования. Распределение сульфогрупп значительно влияет на свойства частично сульфированных смол. Для процесса гель-жидкостной экстракции по Смоллу [20] полностью или почти полностью сульфатируют тонкий поверхностный слой шарика, а остальное зерно не сульфатируется. Для других целей сульфогруппы должны быть распределены произвольно или однородно по всему объему зерна. Для большинства процессов такого четкого распределения сульфогрупп не требуется.

Штаудингер и Хатчинсон [21] разработали метод сульфирования поверхности смол обработкой их серным ангидридом, серной кислотой или хлористой серой в газообразном или жидком состоянии. При этом происходит очень медленная диффузия сульфующего реагента внутрь смолы. Смолл [20] применил этот метод к поверхностному сульфированию сополимерных шариков. К известному весовому количеству концентрированной серной

кислоты, нагретой до 100 °С, он добавлял столько же (по весу) сухих шариков сополимера и перемешивал смесь при той же температуре до тех пор, пока обменная емкость не достигала 0,005 мг-экв/г. Продолжительность сульфирования при этом зависела от содержания ДВБ в сополимере и исходной концентрации кислоты. Для определения времени контакта кислоты данной концентрации и шариков сополимера необходимы предварительные опыты. Смолл считает, что при использовании сополимера с 2% ДВБ достаточно приблизительно 20 мин. После окончания сульфирования он фильтровал смесь и промывал зерна водой, чтобы удалить серную кислоту. Обменная емкость продукта определялась потенциометрическим титрованием (см. гл. 2, разд. Е).

Синтез произвольно сульфированных смол низкой емкости представляет более трудную задачу. Существует три различных подхода.

Впервые синтез подобных смол был выполнен Бойдом и сотр. [18] в 1954 г. Еще раньше Бауман [22] наблюдал, что дауэкс-50 теряет обменную емкость при нагревании в воде при высокой температуре. Эта реакция была заметна при 150 °С для смолы в водородной форме и при 175 °С для натриевой формы смолы. Бойд [18] сделал вывод, что потеря сульфогрупп, весьма вероятно, происходит произвольно и частичное десульфирование обычного дауэкса-50 при высокой температуре должно привести к однородной сульфированной смоле низкой емкости.

При проведении этого синтеза встречались отдельные затруднения. Во-первых, реакцию в водородной или натриевой форме трудно контролировать. Исследователи нагревали смолу смешанной натриево-водородной формы с водой в запаянных ампулах. Десульфирование не просто реакция, обратная сульфированию:



по окончании десульфирования после вскрытия запаянных ампул обычно чувствовался запах меркаптанов. Наиболее серьезный недостаток метода десульфирования заключается в уменьшении степени сшитости смолы [18].

Райхенберг [23] видоизменил этот синтез, нагревая смолу с концентрированной соляной кислотой при 165 °С, что исключило образование меркаптанов.

Другой подход к задаче синтеза произвольно сульфированных смол низкой емкости изложен в работе Грейдона [24]. К эмульсионной смеси стирола, продажного ДВБ и бутилового эфира *n*-сульфостирола прибавляли перекись бензоила в качестве катализатора полимеризации. Затем обрабатывали шарики смолы 1,2 М раствором гидроокиси натрия для превращения эфирных групп сополимера в натриевую соль и получения частично суль-

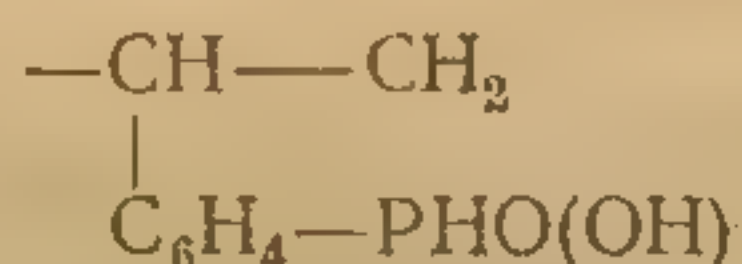
фированной ионообменной смолы. Обменная емкость сухой смолы в H^+ -форме равнялась 2,9 мг-экв/г. Величина обменной емкости зависит от процентного содержания эфира стиролсульфокислоты в исходной смеси. Грейдон использовал сульфированный эфир, так как свободная стиролсульфокислота не смешивается с ДВБ. Чтобы получить смолу с обменной емкостью 4,87 мг-экв/г и свойствами обычного сульфокатионообменника, частично сульфированную смолу сульфировали дальше обычным путем.

Грейдон [25] осуществил полимеризацию смеси N,N-диметил-л-сульфамидстирола, ДВБ и стирола, обрабатывая продукты кипящей 25%-ной соляной кислотой в течение 120 ч до замещения гидроксильных групп диметиламидами, и получил катионообменник с емкостью 0,94—3,12 мг-экв/г.

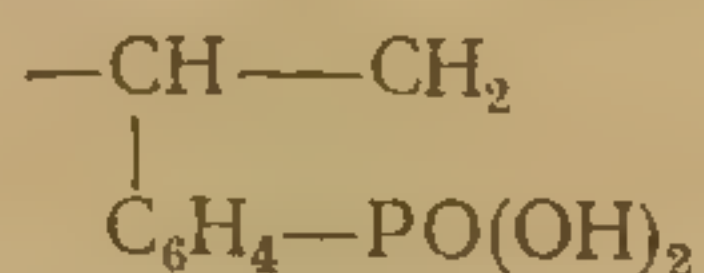
Третий подход к вопросу синтеза произвольно сульфированных смол с низкой емкостью иллюстрируется методом Райхенберга [23], который обрабатывал шарики сополимера стирола и ДВБ нитробензолом. Набухшие шарики затем обрабатывали концентрированной серной кислотой при низкой температуре, исключая значительное сульфирование. После того как серная кислота продиффундирует в смолу, температуру смеси повышали, и происходило произвольное сульфирование. Степень сульфирования зависит от концентрации серной кислоты в нитробензоле, температуры и продолжительности реакции. Метод неприменим к смолам, содержащим более 15% ДВБ.

Произвольно сульфированные катионообменные смолы емкостью около 1,2 мг-экв/г маркируются, например, ET-561. Хотя подробности производства этой смолы не опубликованы, метод, возможно, подобен описанному Райхенбергом [23].

Б.1.6.4. Полистирольные смолы с фосфорно- и фосфористокислыми группами. Если поперечносвязанный полистирол обрабатывать треххлористым фосфором, используя в качестве катализатора хлористый алюминий, то группа PCl_2 внедряется в бензольные кольца. Последующий гидролиз позволяет получить фосфорилированный полистирол

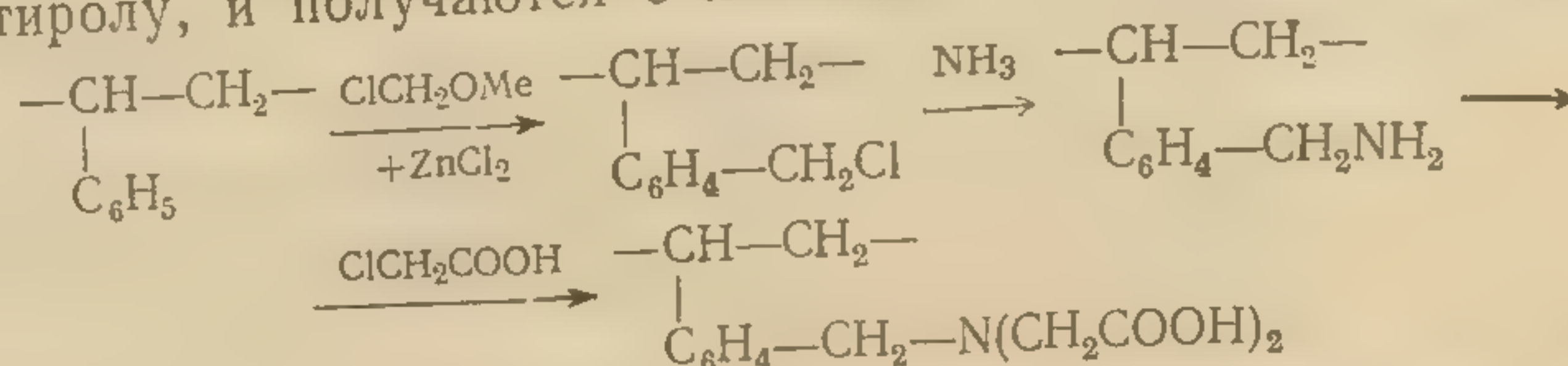


окисление которого приводит к полистиролу [26] с фосфорнокислыми группами



Б.1.6.5. Хелатные смолы. Смолы этого типа содержат группу $-CH_2N(CH_2COOH)_2$, присоединенную к поперечносвязанному по-

лестирола, и получают с помощью следующих реакций [27]:

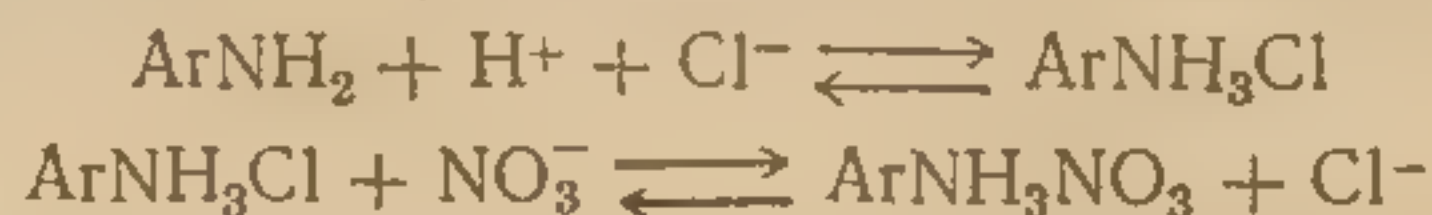


Б.1.6.6. Карбоксильные смолы. Хотя карбоксильные группы могут внедряться в полистирольные каркасы, большинство известных карбоксильных смол получено сополимеризацией метакриловой кислоты или ее эфиров с ДВБ [28, 29]. Как и в случае синтеза полистирольных смол, ДВБ необходим для создания поперечных связей. Растворимость метакриловой кислоты в воде в процессе сополимеризации не позволяет получать из нее шарики. При использовании эфиров метакриловой кислоты можно проводить сополимеризацию в эмульсии и получать шарики смолы с этерифицированными карбоксильными группами, при гидролизе которых образуется смола со свободными карбоксильными группами.

Б.11. Синтез анионообменных смол

Б.11.а. Конденсационные полимеры

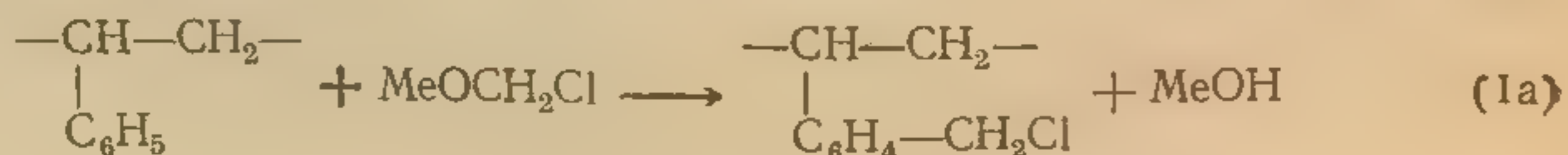
Реакция формальдегида с ароматическими аминами аналогична его реакции с фенолами и позволяет синтезировать смолы с ароматическими аминогруппами. Последние являются очень слабыми основаниями и могут реагировать с водными растворами кислот и осуществлять анионообменную реакцию. Эти смолы имеют меньшее значение, так как анионообменники,



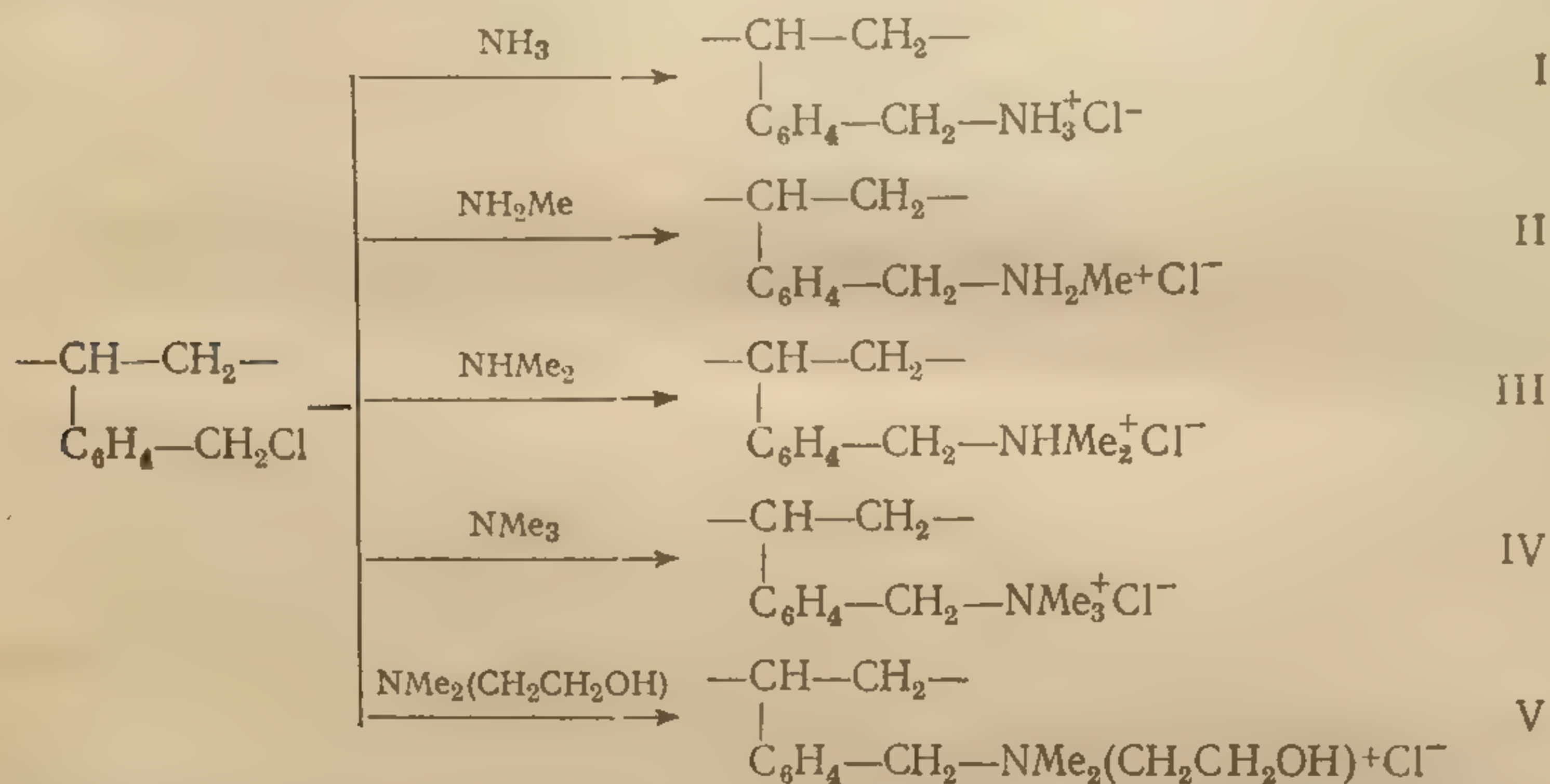
приготовленные методом полимеризации, более устойчивы и имеют большую основность.

Б.11.б. Полимеризационные обменники

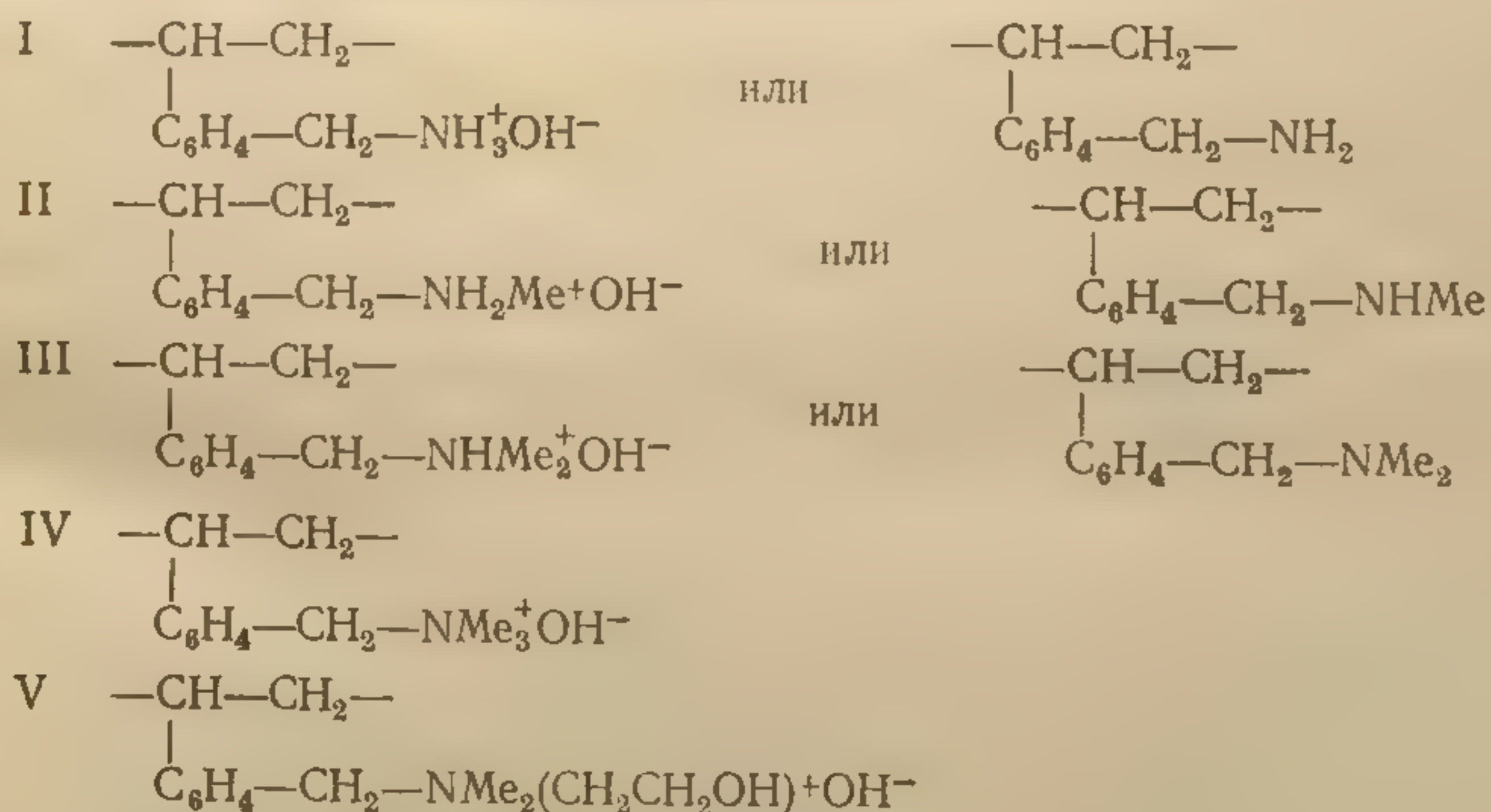
Исходным продуктом для производства анионообменных смол могут быть зерна поперечносвязанного полистирола. Эти зерна вначале подвергают набуханию в хлорметиловом эфире (более правильно — хлорметилметиловый эфир) и затем проводят реакцию с эфиром, используя в качестве катализатора безводную соль четыреххлористого олова или хлористый цинк [30]. При реакции



приблизительно 56% бензольных колец хлорметилируется. Зерна хлорметилированной смолы подвергают набуханию в растворителе и обрабатывают избытком аммиака или (более часто) алифатическим амином. Все хлорметилированные группы реагируют по уравнениям



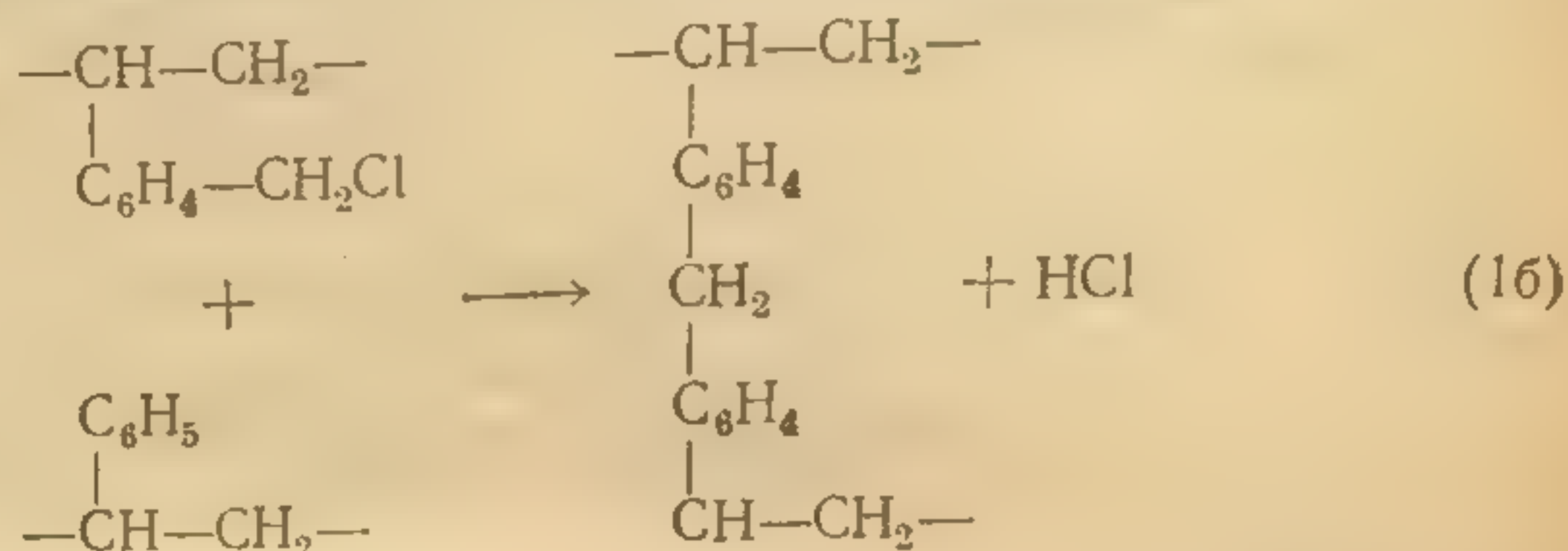
В каждом случае образуется анионообменная смола в Cl^- -форме. Обработав эти смолы достаточным количеством гидроокиси натрия, получают следующие продукты:



Первые три смолы с первичными, вторичными и третичными атомами азота являются слабоосновными. Четвертая и пятая смолы с четвертичным азотом — сильноосновные. Их иногда называют сильноосновными смолами первого и второго типа.

Синтез полистирольных анионообменников более сложен, чем синтез аналогичных катионообменников. Во-первых, хлормети-

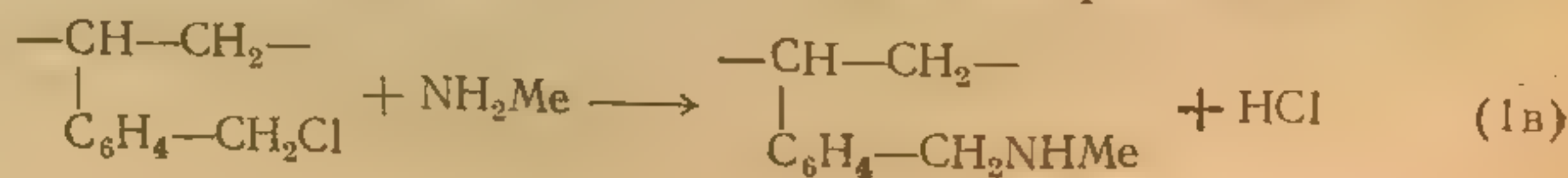
ловый эфир может реагировать с поперечносвязанным полистиролом не только по реакции (1а), но и по реакции (1б):



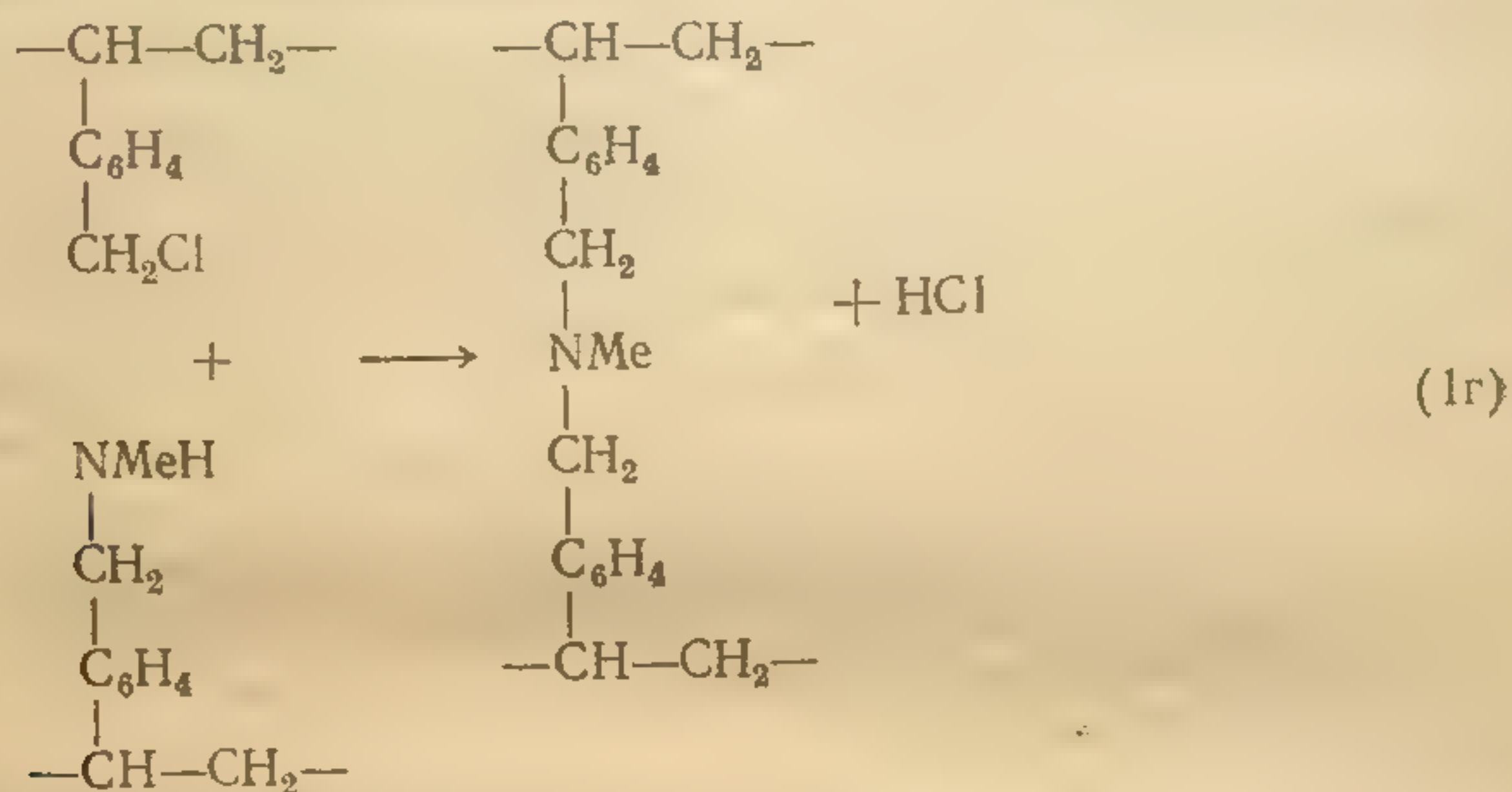
в результате которой образуются дополнительные поперечные связи; их число может быть рассчитано из количества хлорметилового эфира в обеих реакциях и обменной емкости конечного продукта. Этот расчет неприменим к торговым смолам, так как условия их хлорметилирования соответствуют скорее реакции (1а), чем реакции (1б).

При увеличении среднего расстояния между двумя полимерными цепями в полистирольном зерне возможность осуществления реакции (1б) уменьшается; поэтому, когда начнется реакция, зерна должны быть по возможности набухшими [31]. Рассуждая аналогичным образом, можно показать, что при большем содержании ДВБ в исходном полистирольном зерне увеличивается вероятность реакции (1б). В этой связи интересно отметить, что фирма «Dow Chemical Co.» выпускает сульфированный полистирольный катионообменник с содержанием ДВБ 2—16%, а наиболее поперечносвязанные сильноосновные анионообменные смолы содержат только 10% ДВБ. Скорость реакции (1б) зависит от концентрации групп $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{Cl}$, которая увеличивается, когда преобладает реакция (1а). Поэтому при увеличении содержания хлорметилированных колец скорость реакции (1б) по сравнению со скоростью реакции (1а) возрастает; реакцию хлорметилирования следует прекращать до ее завершения. Этот факт подтвержден экспериментально Пеппером и др. [31]. Как уже упоминалось, продажные анионообменные смолы получают из поперечносвязанного полистирола, в котором хлорметилировано только 56% бензольных колец. Среди других условий на относительную скорость реакции особенно влияют температура, количество и чистота хлорметилового эфира и присутствие или отсутствие растворителей [32].

Во-вторых, возможна нежелательная побочная реакция между хлорметилированным полистиролом и амином. Например, при использовании метиламина наряду с основной реакцией



может протекать и нежелательная:



В результате реакции (1r) образуется не только неизвестное количество дополнительных поперечных связей, но также и вторичные ионогенные группы ($>\text{NMe}$), вследствие чего смолы становятся бифункциональными. Однако на кривой титрования (см. рис. 3) имеется только один перегиб, следовательно, по основности группы $-\text{NHMe}$ и $>\text{NMe}$ различаются незначительно. Реакции, аналогичные реакциям (1в) и (1r), могут идти и в присутствии вместо метиламина аммиака или другого первичного амина. Возможно, что вторичный амин может вести себя в качестве поперечной связи, производя четвертичный азот. Однако Пеппер и др. [31] не обнаружили четвертичной группы в анионообменнике, приготовленном из хлорметилированного поперечносвязанного полистирола и диметиламина.

Молекула третичного амина может реагировать только с одной хлорметильной группой, поэтому дополнительных поперечных связей при синтезе сильноосновных анионообменных смол реакцией между хлорметилированной смолой и третичным амином не возникает. Кроме того, предполагают, что сильноосновные смолы монофункциональны, за исключением незначительных отклонений, которые будут обсуждаться в следующем разделе. Во многих сильноосновных смолах найдено относительно небольшое количество слабоосновных групп. Краус и Мур [33] доказали присутствие в дауэксе-1 слабоосновных групп в количествах, меньших 0,3% общего числа анионообменных групп, что, возможно, является результатом незначительного разложения смолы согласно реакции (2б).

Б.III. Полифункциональные полистирольные смолы

Сильнокислотные смолы, приготовленные сульфированием поперечносвязанного полистирола, классифицируются как монофункциональные, но существует мнение, что эти смолы не яв-

Таблица 3

Ионообменные смолы

Тип	Структура	Функциональные группы ^{а)}	Интервалы рН ^{б)}	Обменная емкость (приблизительные значения)		Название
				мг-экв/г ^{в)}	мг-экв/мл ^{г)}	
Сильнокислотная	Поперечносвязанный полистирол	$-\text{SO}_3\text{H}$	0—14	5,2	1,8	Амберлит IR-120, амберлит-200, дауэкс-50 ^{д)} , AG 50 ^{е)} , дауэкс-50 W ^{д)} , AG-50 W ^{е)} , цеокарб-225
Среднекислотная	То же	$-\text{PO}(\text{OH})_2$	4—14	8		Дуолит C-60, дуолит C-61
Слабокислотная	Полимер акриловой кислоты	$-\text{COOH}$	6—14	10	3,5	Амберлит IRC-50, цеокарб-226
Хелатная смола	Поперечносвязанный полистирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\ \\ -\text{CH}_2\text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}$	6—14	3 ^{в)}	и)	Дауэкс А-1
Сильноосновная ^{ж)}	То же	$-\text{CH}_2\text{NMe}_3\text{Cl}$ (тип 1)	0—14	3,3 3,3 4,2	1,2 1,2 1,2	Амберлит, дауэкс-1 ^{д)} , AG 1, дауэкс-21 K

		$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ -\text{CH}_2\text{NMe}_3\text{Cl} \\ \text{(тип 2)} \end{array}$	0—14	3,3	1,2	Дауэкс-2 ^{в)} , AG-2
Слабоосновная	» »	$-\text{CH}_2\text{NHMe}_2\text{OH}$ или $-\text{CH}_2\text{NH}_2\text{MeOH}$	0—7	5,0	2,0	Амберлит IR-45, дауэкс-3
Бифункциональная	Фенолформальдегидная	Фенольные группы $-\text{SO}_2\text{Na}$ или $-\text{CH}_2\text{S}_3\text{ONa}$	з)	з)		Цеокарб-215
Ионзамедляющая	Линейная полиакриловая кислота, заключенная в дауэкс-1	$-\text{COONa}$ и $-\text{CH}_2\text{NMe}_3\text{Cl}$	5—14			Ретардион 11A8 AG-11A8

а) Обмениваемый ион функциональной группы, показывающий, в какой форме смола продается.

б) Интервалы рН, в которых происходит ионный обмен на смоле.

в) Емкость в мг-экв на 1 г сухой смолы.

г) Емкость в мг-экв на 1 мл смолы, если смола имеет приблизительно 8% поперечных связей.

д) В названии большинства смол фирмы «Dow Chemical Co.» указывается процентное содержание ДВБ в углеводородной смеси, используемой для сополимеризации. Так, в дауэксе 50-X8 содержится 8% ДВБ, а в дауэксе 50-X4 4% ДВБ.

е) Смолы AG (для анализа) — это очищенная смола дауэкс, выпускаемая фирмой «Bio-Rad Laboratories».

ж) Функциональные группы, приведенные в третьем столбце, являются нейтральными солями. Сильноосновные свойства проявляются у них, когда хлорид-ион замещается гидроксильным ионом.

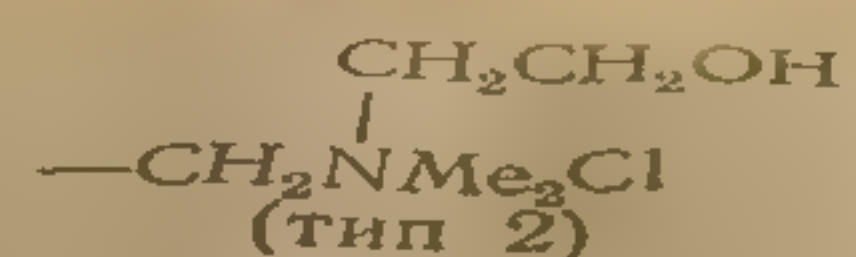
з) Сульфогруппа функционирует как ионообменник при любом рН, в то время как фенольная группа может обменивать катионы только при высоком значении рН, и поэтому емкость существенно изменяется в зависимости от рН.

и) Емкость зависит от обменивающихся ионов и величины рН. Синтетика указывают величину 0,33 ммоль $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ на 1 мл объема смолы в натриевой форме.

Таблица 3

Ионообменные смолы

Тип	Структура	Функциональные группы ^{а)}	Интервалы рН ^{б)}	Обменная емкость (приблизительные значения)		Название
				мг-экв/г ^{в)}	мг-экв/мл ^{г)}	
Сильнокислотная	Поперечносвязанный полистирол	$-\text{SO}_3\text{H}$	0—14	5,2	1,8	Амберлит IR-120, амберлит-200, дауэкс-50 ^{д)} , AG 50 ^{е)} , дауэкс-50 W ^{д)} , AG-50 W ^{е)} , цеокарб-225
Среднекислотная	То же	$-\text{PO}(\text{OH})_2$	4—14	8		Дуолит С-60, дуолит С-61
Слабокислотная	Полимер акриловой кислоты	$-\text{COOH}$	6—14	10	3,5	Амберлит IRC-50, цеокарб-226
Хелатная смола	Поперечносвязанный полистирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\ \\ -\text{CH}_2\text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}$	6—14	3 ^{и)}	и)	Дауэкс А-1
Сильноосновная ^{ж)}	То же	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{NMe}_3\text{Cl} \\ \text{(тип 1)} \end{array}$	0—14	3,3 3,3 4,2	1,2 1,2 1,2	Амберлит, дауэкс-1 ^{д)} , AG 1, дауэкс-21 К



0—14

3,3

1,2

Дауэкс-2^{д)},
AG-2

		$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ -\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{Cl} \\ \text{(тип 2)} \end{array}$	0—14	3,3	1,2	Дауэкс-2 ^{д)} , AG-2
Слабоосновная	» »	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{NHMe}_2\text{OH} \\ \text{или} \\ -\text{CH}_2\text{NH}_2\text{MeOH} \end{array}$	0—7	5,0	2,0	Амберлит IR-45, дауэкс-3
Бифункциональная	Фенолформальдегидная	Фенольные группы $\begin{array}{c} -\text{SO}_2\text{Na} \text{ или} \\ -\text{CH}_2\text{S}_3\text{ONa} \end{array}$	з)	з)		Цеокарб-215
Ионзамедляющая	Линейная полиакриловая кислота, заключенная в дауэкс-1	$\begin{array}{c} -\text{COONa} \text{ и} \\ -\text{CH}_2\text{NMe}_3\text{Cl} \end{array}$	5—14			Ретардион 11A8 AG-11A8

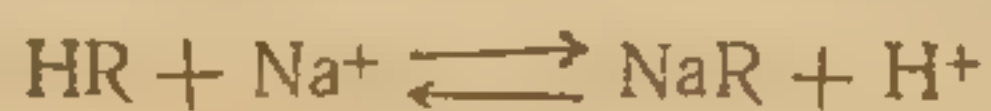
- а) Обмениваемый ион функциональной группы, показывающий, в какой форме смола продается.
- б) Интервалы pH, в которых происходит ионный обмен на смоле.
- в) Емкость в мг-экв на 1 г сухой смолы.
- г) Емкость в мг-экв на 1 мл смолы, если смола имеет приблизительно 8% поперечных связей.
- д) В названии большинства смол фирмы «Dow Chemical Co.» указывается процентное содержание ДВБ в углеводородной смеси, используемой для сополимеризации. Так, в дауэксе 50-X8 содержится 8% ДВБ, а в дауэксе 50-X4 4% ДВБ.
- е) Смолы AG (для анализа) — это очищенная смола дауэкс, выпускаемая фирмой «Bio-Rad Laboratories».
- ж) Функциональные группы, приведенные в третьем столбце, являются нейтральными солями. Сильноосновные свойства проявляются у них, когда хлорид-ион замещается гидроксильным ионом.
- з) Сульфогруппа функционирует как ионообменник при любом pH, в то время как фенольная группа может обменивать катионы только при высоком значении pH, и поэтому емкость существенно изменяется в зависимости от pH.
- и) Емкость зависит от обменивающихся ионов и величины pH. Синтетики указывают величину 0,33 ммоль $\text{Ca}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ на 1 мл объема смолы в натриевой форме.

ляются монофункциональными в строгом смысле этого слова. Полифункциональность таких смол объясняется двумя причинами.

Б.III.а. Изомерия положения

Сульфирование бензольного кольца стирола может идти в *орто*-, *мета*- или *пара*-положение к месту присоединения бензольного кольца к углеводородной цепи. Поэтому в одном бензольном кольце могут существовать три различных типа сульфогрупп. Кроме того, бензольные кольца ДВБ также сульфируются и приводят к шести дополнительным изомерам по сульфогруппам. Если в ДВБ присутствует этилстирол, то можно получить более десяти изомерных соединений по сульфогруппам.

Каждая сульфогруппа из девятнадцати возможных типов проявляет небольшие различия при обмене любой пары катионов, например натрия и водорода. Другими словами, коэффициент селективности, т. е. классическая константа равновесия реакции



$$E = \frac{[NaR][H^+]}{[HR][Na^+]},$$

состоит из девятнадцати коэффициентов селективности. В связи с этим коэффициент селективности — величина не постоянная, а зависящая от молярного отношения натрия к водороду в смоле (см. гл. 3).

Подобное явление наблюдается и в случае анионообменных смол, так как хлорметильная группа, а следовательно, и ионогенная группа может занимать девятнадцать различных положений.

Чтобы показать важность изомерии даже в несulfированном поперечносвязанном полистироле, Уили и др. [34] приготовили три образца смолы сополимеризацией стирола с продажным и чистым *п*- и *м*-ДВБ. В каждом случае использовали 8% ДВБ. Увеличение объема зерен при их контакте с бензолом составляло 1,84, 1,53 и 1,77%.

Б.III.б. Неслучайные поперечные связи

При сополимеризации стирола и ДВБ цепи сополимера растут за счет присоединения мономерных единиц. Если кинетические константы реакции сополимеризации для ДВБ те же, что и для стирола, то ДВБ (и, следовательно, поперечные связи) будут произвольно распределены вдоль каждой цепи полимера и в зерне в целом. Однако кинетическая константа реакции больше для ДВБ [35], и поэтому молярное отношение непрореагировавшего

ДВБ
чае
цесса
лиме
расп
И

ионо
Из э
селе
связ
боле
мери

В
текст
лицу
ской
рые м
ваютс

1. Tho
2. Wa
3. Wa
4. Gule
5. 186
6. Von
7. Wie
8. Lem
9. Lem
10. Ada
11. I. G
12. D' A
13. Pepp
14. Whe
15. Seife
16. The
17. Jak
18. Varo
19. Boyd
20. Lind
21. Sma
22. Stau
23. Abst
24. Baur
- (1948)
- Reich
- Spin

ДВБ к стиролу в процессе полимеризации уменьшается. Это означает, что те зерна, которые заполимеризовались в начале процесса, имеют более высокую степень сшитости, чем зерна, заполимеризовавшиеся позже. Зерно неоднородно и по числу, и по расположению поперечных связей.

Известно, что коэффициент селективности любой данной пары ионов возрастает с увеличением числа поперечных связей (гл. 3). Из этого следует, что для любого смоляного зерна коэффициент селективности изменяется в зависимости от числа поперечных связей. Эта вторая причина полифункциональности, возможно более серьезна, чем полифункциональность, обусловленная изомерией.

В. МАРКИ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

В табл. 3 приведены ионообменные смолы, упоминающиеся в тексте. Хотя в продаже имеются еще и другие марки смол, в таблицу включены смолы, наиболее часто используемые в аналитической химии в странах, разговаривающих на английском. Некоторые менее известные смолы и несмоляные обменники рассматриваются в соответствующих разделах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thompson H. S.*, J. Roy. Agr. Soc. Eng., **11**, 68 (1850).
2. *Way T. J.*, J. Roy. Agr. Soc. Eng., **11**, 313 (1850).
3. *Way T. J.*, J. Roy. Soc. Eng., **13**, 123 (1852).
4. *Guldberg C. M.*, *Waage P.*, Etudes sur les affinités chimiques, Christiania, 1867.
5. *Von Liebig J.*, Liebigs Ann. Chem. Pharm., **94**, 373 (1855); **105**, 109 (1858).
6. *Wiegner G.*, J. Landwirtschaft, **60**, 197 (1912).
7. *Lemberg J.*, Z. deut. geol. Ges., **22**, 335 (1870).
8. *Lemberg J.*, Z. deut. geol. Ges., **28**, 519 (1876).
9. *Adams B. A.*, *Holmes E. L.*, J. Soc. Chem. Ind. (London), **54T**, 1 (1935).
10. I. G. Farbenindustrie, герм. пат. 734279 (1943).
11. *D'Alelio G. F.*, пат. США 2366007 (1944); Chem. Abstr., **39**, 44183 (1945).
12. *Pepper K. W.*, J. Appl. Chem. (London), **1**, 124 (1954).
13. *Wheaton R. M.*, *Harrington D. E.*, Ind. Eng. Chem., **44**, 1796 (1952).
14. *Seifert H.*, герм. пат. 1016445 (1957); Chem. Abstr., **54**, 8155a (1960).
15. The Dow Chemical Company, Brochure «ET-561», Midland, Mich. (1961).
16. *Jakob F.*, *Park K. C.*, *Ciric J.*, *Rieman W.*, Talanta, **8**, 431 (1961).
17. *Varon A.*, *Jakob F.*, *Park K. C.*, *Ciric J.*, *Rieman W.*, Talanta, **9**, 573 (1962).
18. *Boyd G. E.*, *Soldano B. A.*, *Bonner O. D.*, J. Phys. Chem., **58**, 456 (1954).
19. *Lindenbaum S.*, *Jumper C. F.*, *Boyd G. E.*, J. Phys. Chem., **63**, 1924 (1959).
20. *Small H.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **18**, 232 (1961).
21. *Staudinger H. P.*, *Hutchinson H. M.*, пат. США 2400720 (1946); Chem. Abstr., **40**, 52952 (1946).
22. *Bauman W. C.*, *Skidmore J. R.*, *Osmun R. H.*, Ind. Eng. Chem., **40**, 1350 (1948).
23. *Reichenberg D.*, private communication (1962).
24. *Spinner I. H.*, *Ciric J.*, *Graydon W. F.*, Can. J. Chem., **32**, 143 (1954).

25. *Graydon W. F.*, пат. США. 2877191 (1959); Chem. Abstr., 53, 16417i (1959).
26. *Kressman T. R. E., Tye F. L.*, англ. пат. 726918 (1955); Chem. Abstr., 49, 11209b.
27. *Pepper K. W., Hale D. K.*, in Society of Chemical Industry, London, Ion Exchange and its Applications, 1955, p. 20.
28. *D'Alelio G. F.*, пат. США 2340111 (1944); Chem. Abstr., 38, 40781 (1944).
29. *Hale D. K., Reichenberg D.*, Discussions Faraday Soc., № 7, 79 (1949).
30. *Bauman W. C., McKellar*, пат. США 2614099 (1952); Chem. Abstr., 47, 2401c (1953).
31. *Pepper K. W., Paisley H. M., Joung M. A.*, J. Chem. Soc., 1953, 4097.
32. *Anderson R. E.*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 3, 85 (1964).
33. *Kraus K. A., Moore G. E.*, J. Am. Chem. Soc., 75, 1457 (1953).
34. *Wiley R. H., Allen J. K., Chang S. P., Musselman K. E., Venkatachalam T. K.*, J. Phys. Chem., 68, 1776 (1964).
35. *Wiley R. H., Sale E. E.*, J. Polymer Sci., 42, 491 (1960).

Глава 2

ОБЩИЕ СВОЙСТВА ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

А. УСТОЙЧИВОСТЬ

А.1. Термическая устойчивость

При воздействии высоких температур может произойти уменьшение числа поперечных связей и количества ионогенных групп. Эффективность этих процессов зависит не только от температуры и продолжительности нагревания, но также от солевой формы смолы и контактирующего раствора.

А.1.а. Уменьшение числа поперечных связей

При нагревании сульфированного полистирола в водородной форме, содержащего 8% и более ДВБ, в запаянной ампуле при температуре ниже 150 °C наблюдались лишь незначительные изменения [1]; при нагревании же сульфированного полистирола с 0,5% ДВБ при 50 °C в атмосфере сухого воздуха наблюдались необратимые превращения, заключающиеся главным образом в уменьшении числа поперечных связей [2].

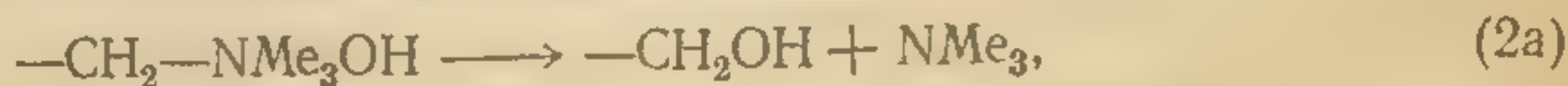
Хотя смола с большим числом поперечных связей, вероятно, немного более устойчива в любых условиях, однако в сухом состоянии ее устойчивость уменьшается.

А.1.б. Уменьшение числа ионогенных групп

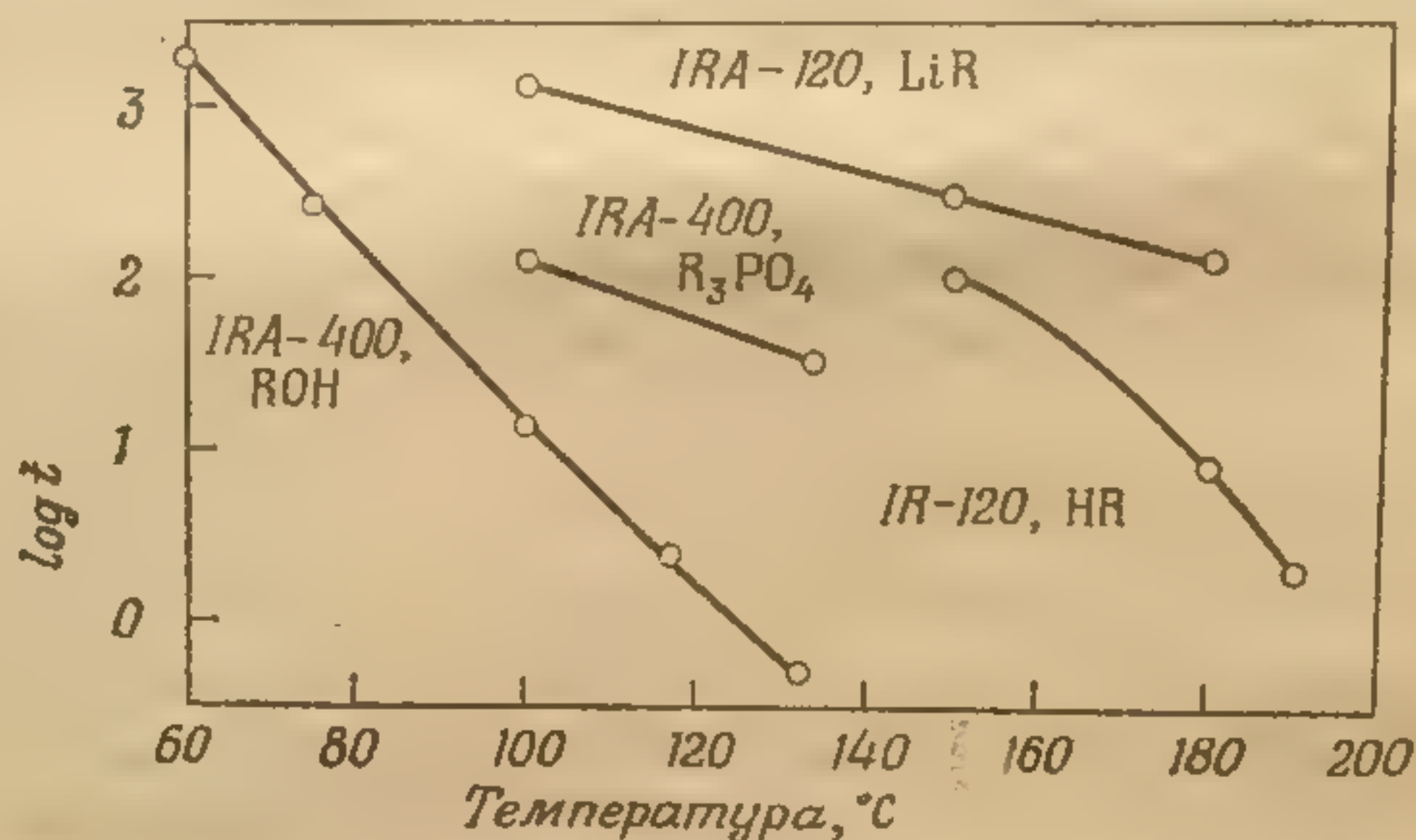
Большая часть исследований термической потери ионогенных групп выполнена Маринским и Поттером [3]. При нагревании в воде амберлита IR-120 в H⁺-форме (сульфированный полистирол) потеря сульфогрупп происходит в основном по реакции первого порядка. Однако около 15% сульфогрупп реагирует более быстро, и почти полная их потеря при температуре 150 °C наблюдается за 12 дней, а при 180 °C за 1 день. Та же смола в Li⁺-форме значительно более устойчива: скорость разложения этой смолы по реакции первого порядка в 10 раз меньше, чем смолы в H⁺-форме. При этом не происходит быстрой потери части сульфогрупп, как для H⁺-формы. Устойчивость других солевых форм смолы близка к устойчивости Li⁺-формы.

Термическое разложение амберлита IRA-400 в OH⁻-форме (полистирол с бензилтриметиламмониевыми группами) в присутствии воды более сложно. Как и в случае H⁺-формы соответст-

вующего катионообменника, наблюдается быстрая потеря приблизительно 15% четвертичных аммониевых групп, а затем более медленное разложение по реакции первого порядка. Таким образом, имеют место две различные реакции, отвечающие как быстрому, так и медленному разложению:



Относительные скорости этих реакций приблизительно равны; при этом 60% ионогенных групп разлагаются по уравнению (2a)



Р и с. 1. Термическая устойчивость ионообменных смол.
(t — время полуобмена, дни.)

и 40% по уравнению (2b) независимо от температуры и от того, какая реакция преобладает: быстрая первичная или медленная вторичная [3, 4]. Необходимо отметить, что вторичная реакция приводит не к потере обменных групп, а к превращению сильноосновных групп в слабоосновные.

На рис. 1 приведены данные Маринского и Поттера. Отметим, что фосфатная форма значительно более устойчива, чем гидроксильная. Возможно, что труднее гидролизуются формы, например RCI и RNO_3 , также более устойчивы, так как разложение смолы в фосфатной форме усугубляется частичным превращением ее в гидроксильную форму



Смолы в карбонатной и бикарбонатной формах также гидролизуются, особенно при их нагревании в открытом сосуде, что приводит к удалению углекислого газа [4].



Образец амберлита IRA-400 в карбонатной форме при нагревании в открытом сосуде при 90 °C в течение 30 дней терял 12% силь-

ноосновных групп, а при нагревании в закрытом сосуде только 3% этих групп.

Данные рис. 1 удовлетворительно согласуются с небольшим числом количественных данных по термической устойчивости, полученных другими исследователями. Бауман и сотр. [5] обнаружили незначительное разложение натриевой формы дауэкса-50 при нагревании ее в присутствии воды в течение 16 ч при 180 °С. Из данных рис. 1 вытекает, что в этих условиях разлагается 0,82% литиевой формы. В тех же условиях водородная форма теряет 10% емкости, согласно данным Баумана, и 13% по результатам, приведенным на рис. 1. При экстраполяции зависимости, полученной для водородной формы, до 140 °С получаем, что 0,5% емкости будет потеряно через 16 ч; Бауман не наблюдал потери емкости при этих условиях. Из данных рис. 1 следует, что потеря емкости для сильноосновных групп амберлита IRA-400 составляет 67%, если анионообменник нагревать в присутствии воды при 90 °С в течение 30 дней; по данным Баумана [4], эта потеря равнялась 47%.

Смолы, содержащие группы $-\text{CH}_2\text{NMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{OH}$, несколько менее устойчивы, чем смолы с группой $-\text{CH}_2\text{NMe}_3\text{OH}$. Слабоосновные смолы в OH^- -форме более устойчивы, чем сильноосновные.

Из приведенных выше рассуждений очевидна трудность получения абсолютно сухой смолы, особенно сильноосновной смолы в OH^- -форме и сильнокислотной смолы в H^+ -форме. К счастью, в ряде экспериментов, например при потенциометрическом титровании (гл. 2, разд. Д) или определении коэффициента селективности, нет необходимости полностью высушивать смолу перед употреблением. В таких случаях достаточно знать влажность смолы: последняя быстро определяется следующим образом.

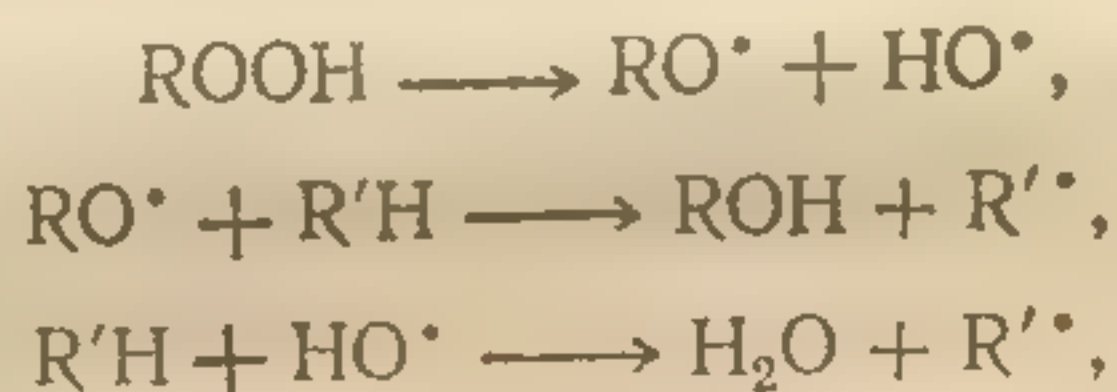
Навеску смолы частично высушивают на воздухе при комнатной температуре или при нагревании в вакууме при такой температуре и в течение такого интервала времени, при которых не происходит заметных изменений ее веса. Затем смолу тщательно перемешивают, часть образца высушивают в вакууме до постоянного веса и рассчитывают процент влажности. Высушенный образец выбрасывают, так как при высушивании он может немного разложиться. Поллио [5а] для определения воды в смоле рекомендует использовать титрование по методу Фишера.

А.И. Химическая устойчивость

Смолы, приведенные в табл. 3, не разрушаются сильными щелочами и сильными неокисляющими кислотами, однако перевод в водородную или гидроксильную форму ускоряет их термическое разложение. Смолы, не разрушающиеся при действии обычных

окислителей, разлагаются сильными окислителями, подобными бихромату, перманганату и горячей концентрированной азотной кислоте (приблизительно 2,5 М). Фенолформальдегидные смолы менее устойчивы к окислителям, чем полистирольные.

Хотя перекись водорода не имеет высокого окислительно-восстановительного потенциала, она медленно действует на смолы, разрушая поперечные связи и реагируя с ионогенными группами сильноосновных смол в OH^- -форме. Смолы слабо окисляются даже кислородом воздуха. Это явление объясняли [6] действием кислорода на «слабые звенья» смолы с образованием перекиси и свободных радикалов, благодаря чему протекает радикальная полимеризация по цепному механизму.



R и R' — соответствующие алифатические радикалы. Окисление необходимо только для инициирования образования радикалов. Реакция сильно катализируется медью, железом, марганцем [6] и некоторыми аминокислотами [7]. Как и при термическом разложении, образуются продукты с группами $-\text{CH}_2\text{NMe}_2$ и $-\text{CH}_2\text{OH}$. Образец амберлита IRA-400 в OH^- -форме теряет 10% сильноосновных групп при обработке 5%-ным раствором перекиси водорода в течение 16 час при 30 °C в темноте.

А.III. Радиационная устойчивость

Известно, что свойства сульфированных полистирольных смол в H^+ -форме и сильноосновных смол в OH^- -форме быстро ухудшаются при использовании их для деионизации воды, циркулирующей в ядерном реакторе. Маринский и Поттер [3а] облучали эти смолы дозой $1,0 \cdot 10^7$ Р без их разложения, но Холл и Стрит [3в] нашли, что OH^- -форма сильноосновной смолы типа 1 разрушается при дозах гамма-радиации $1,0 \cdot 10^8$ Р и более.

Образец смолы (1,5 г) помещали в закрывающуюся трубку с водой, устанавливали ее на расстоянии 3 см от источника ^{60}Co мощностью 1 кКи и через некоторый промежуток времени определяли емкость смолы и различные соединения азота, выделившиеся в раствор (табл. 4).

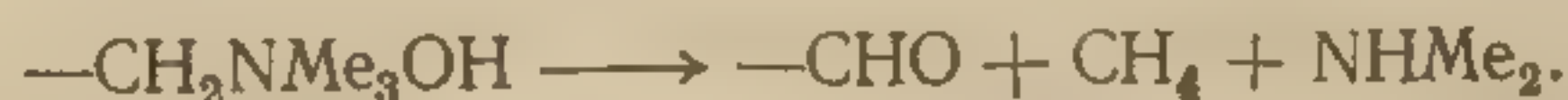
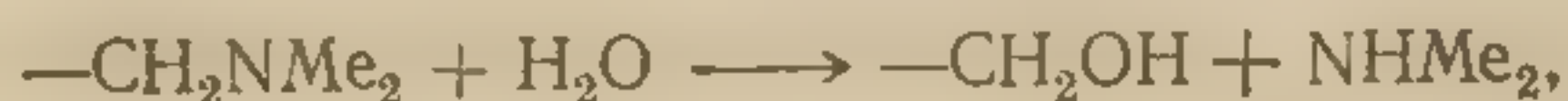
Потерю общей емкости и емкости по сильноосновным группам наряду с увеличением емкости по слабоосновным группам можно объяснить теми же реакциями [(2а) и (2б)], которые имеют место при термическом разрушении смолы. Присутствие в растворе аммиака и первичных и вторичных аминов позволяет сделать вы-

Таблица 4

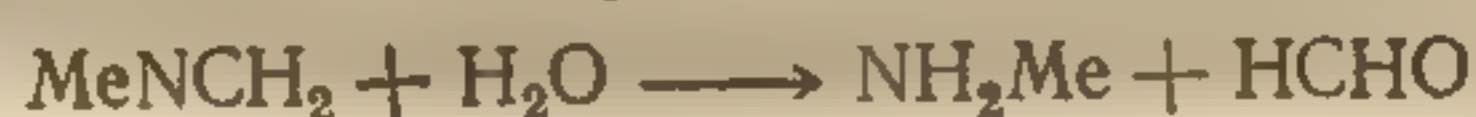
Влияние гамма-излучения на сильноосновной анионообменник
(данные Холла и Стрита)

Доза, МР	Обменная емкость, мг-экв/г			Количество в растворе, ммоль			
	по сильно- основным группам	по слабо- основным группам	общая	NMe ₃	NHMe ₂	NH ₂ Me	NH ₃
0	4,0	0,2	4,2	0,0	0,0	0,0	0,0
100	2,7	0,6	3,3	6,9	2,3	0,7	0,3
200	2,1	0,8	2,9	8,7	3,6	1,9	1,4
300	1,7	0,9	2,6	9,6	4,2	3,1	2,3
400	1,3	1,0	2,3	10,4	4,3	3,6	4,0
500	0,8	1,2	2,0	10,9	4,3	3,8	5,4

вод о возможности протекания и других реакций. Авторы объясняют образование диметиламина следующими реакциями:



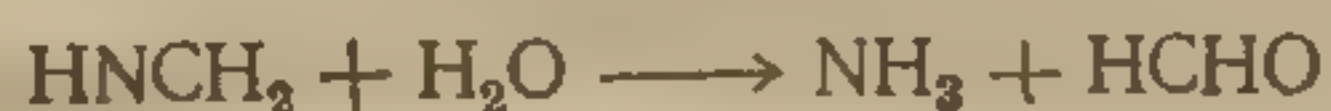
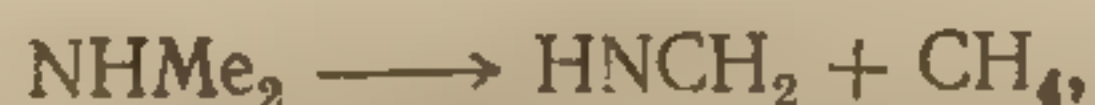
Авторы объясняют присутствие монометиламина реакциями



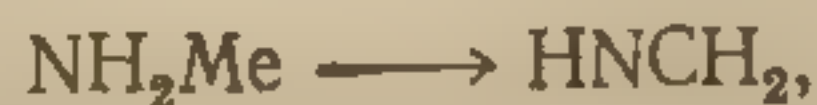
и



Аналогичными реакциями можно объяснить и образование аммиака



и

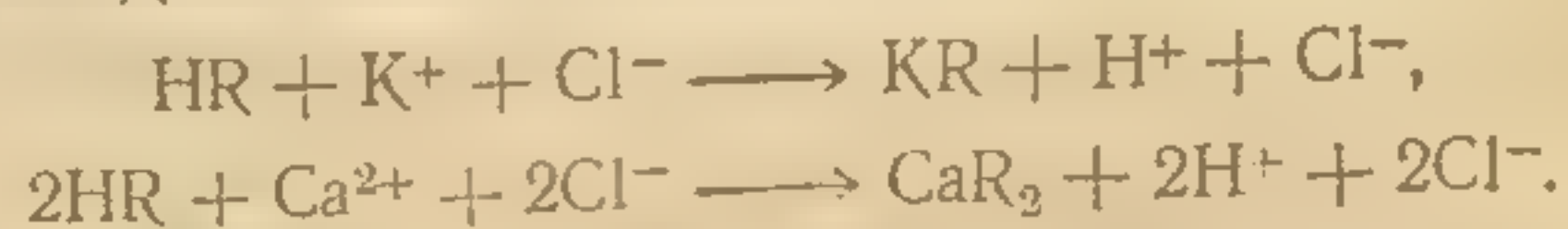


A.IV. Механическая прочность

При использовании смол в промышленности, где зерна смолы подвергаются частой регенерации, механическое разрушение зерен имеет существенное значение. В работах лабораторного масштаба механическое разрушение смолы не столь существенно, необходимо только избегать ее быстрого набухания.

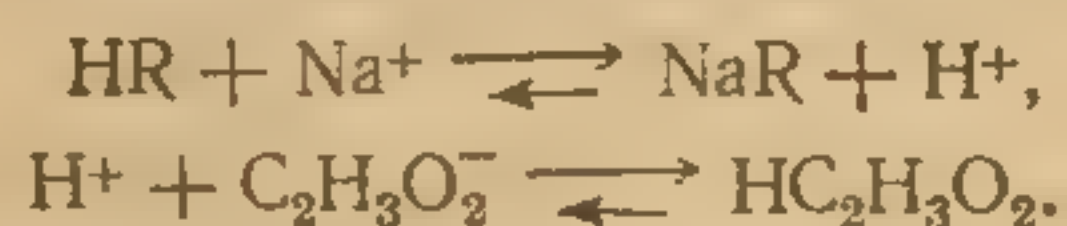
Б. ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ ИОНООБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Принцип электронейтральности заключается в том, что число миллиграмм-эквивалентов ионов, поглощенных обменником, должно быть точно равно числу миллиграмм-эквивалентов ионов равного заряда, выделяемого смолой.



Однако есть ионообменные реакции, в которых стехиометрическое соотношение между исходными и получаемыми продуктами реакции, по-видимому, нарушено. Например, точно 1 г сухой полистирольной смолы в H^+ -форме обрабатывали раствором хлорида магния до тех пор, пока все водородные ионы не вытеснялись из смолы. Было найдено [8], что смола поглотила 5,23 мг-экв магния, а выделила только 4,90 мг-экв иона водорода. По-видимому, некоторые обменные положения в смоле были заняты Mg^{2+} и Cl^- . Кальций ведет себя подобно магнию, но однозарядные катионы Li^+ , Na^+ , K^+ и NH_4^+ обмениваются на ион водорода (в отсутствие анионов слабых кислот) строго стехиометрически [8].

Другое очевидное отклонение от стехиометрического обмена наблюдается при обработке смолы в H^+ -форме ацетатом натрия, калия или аммония. Количество водородного иона (как свободного, так и неионизованного, в виде уксусной кислоты), выделяющегося в раствор в результате обмена меньше, чем количество извлеченного иона натрия. При этом протекают следующие реакции:



Некоторое количество неионизованной кислоты сорбируется смолой (разд. 3).

В. ОБРАТИМОСТЬ ИОНООБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Ионообменные реакции обычно обратимы. Если смолу в H^+ -форме обработать эквивалентным количеством хлористого натрия в водном растворе, состав обеих фаз после равновесия тот же, что и после обработки натриевой формы смолы соляной кислотой.

Г. ПЕРЕВЕДЕНИЕ СМОЛЫ ИЗ ОДНОЙ ФОРМЫ В ДРУГУЮ

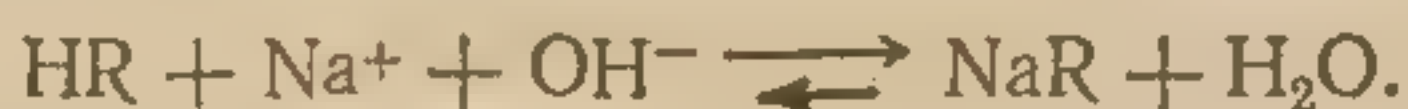
Переведение смолы в любую солевую форму обычно проводят в хроматографической колонке, обрабатывая ее раствором соответствующего электролита. Полнота перевода характери-

зуется качественно отсутствием в фильтрате иона, первоначально находившегося в смоле, или количественно одинаковым составом исходного раствора и фильтрата. Переведение катионообменника из водородной формы в калиевую достигается пропусканием раствора хлористого калия через смолу до отсутствия в фильтрате заметной кислотности. При переведении анионообменника из NO_3^- в Cl^- -форму раствор хлористого натрия пропускают до тех пор, пока концентрация хлоридного иона в фильтрате не будет равна исходной.

В некоторых случаях такая простая обработка неприменима или из-за неудовлетворительного обмена, или из-за очень медленной реакции обмена. Например, при переведении водородной формы слабокислотной смолы в натриевую устанавливается ложное равновесие:



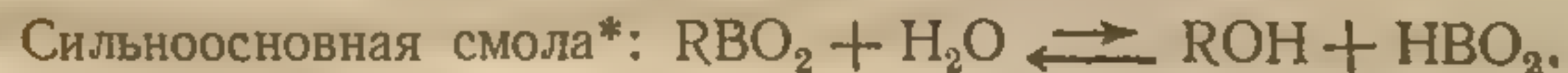
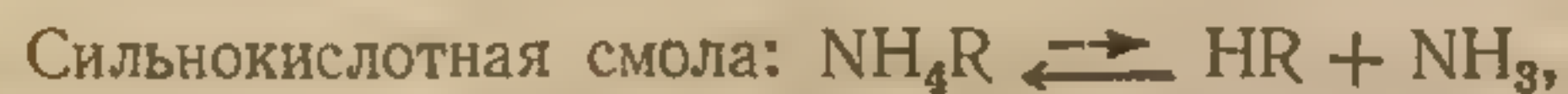
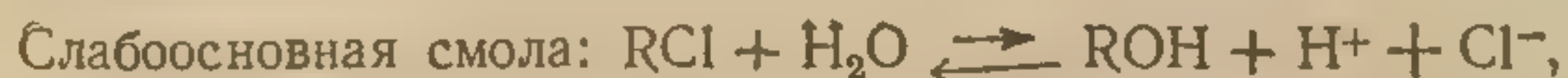
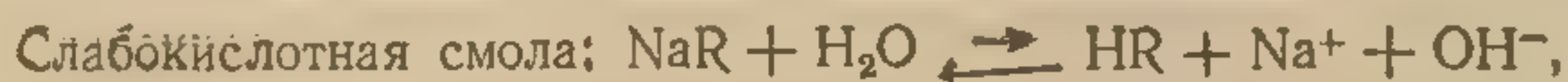
Обработка раствором хлористого натрия не достигает цели. При использовании раствора гидроокиси натрия переведение проходит легко благодаря образованию воды, константа диссоциации (K_w) которой очень незначительна:



Подобным же образом слабоосновные смолы в OH^- -форме переводятся в другие солевые формы с помощью кислот (но не солей) соответствующих анионов



Реакции гидролиза вызывают другие затруднения, если при этом желательно полностью отмыть переведенную смолу от избытка соли. Ниже приведены четыре таких примера:



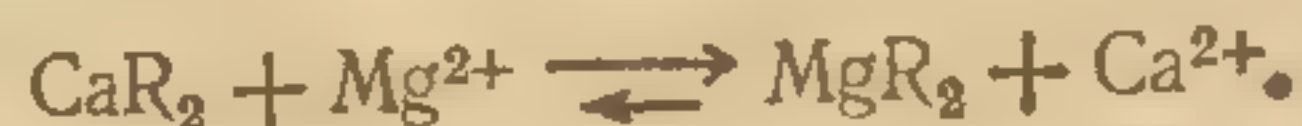
В этих случаях вода, используемая для удаления избытка электролита из смолы, вызывает гидролиз и частичное изменение солевой формы, как показано выше. Эффективность этих реакций зависит от количества воды, используемой для промывания, и от константы ионизации слабой кислоты или слабого основания (в водной фазе или в смоле), образующихся при гидролизе. Особые трудности возникают при образовании слабой кислоты или основания, как, например, в случае ацетатной формы слабоос-

* Для обозначения ортоборной кислоты и аниона ортобората здесь лучше использовать HBO_2 и BO_2^- , чем H_3BO_3 и H_2BO_3^- , так как эта формула указывает на одноосновную природу борной кислоты.

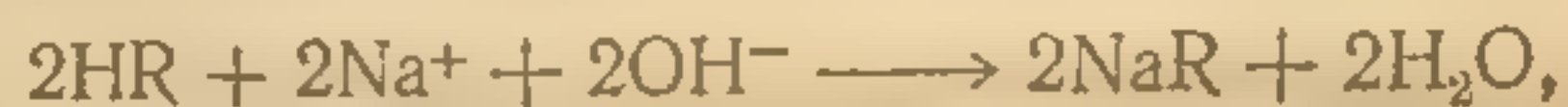
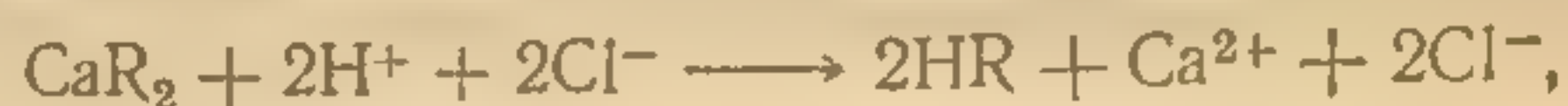
новой смолы. Из этого следует, что если гидролиз протекает легко, то нужно избегать избыточной промывки.

Особенно трудно переводить из одной формы в другую хелатные смолы типа дауэкса А-1 вследствие низкой скорости обменных реакций.

Кальциевую форму можно перевести в магниевую согласно уравнению



Тем не менее эта реакция протекает так медленно, что лучше использовать не прямой путь, а следующие реакции:



Д. КРИВЫЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ И ЕМКОСТЬ

Рассмотрим суспензию катионообменника в H^+ -форме в чистой воде, к которой во все возрастающем количестве добавляют чистую гидроокись натрия. После каждой порции щелочи смесь перемешивают до установления равновесия; после оседания смолы потенциометрически измеряют рН равновесного раствора. Теоретически рН раствора должно оставаться постоянным, равным 7,0, до тех пор, пока количество щелочи эквивалентно количеству смолы, поскольку вся щелочь используется в реакции

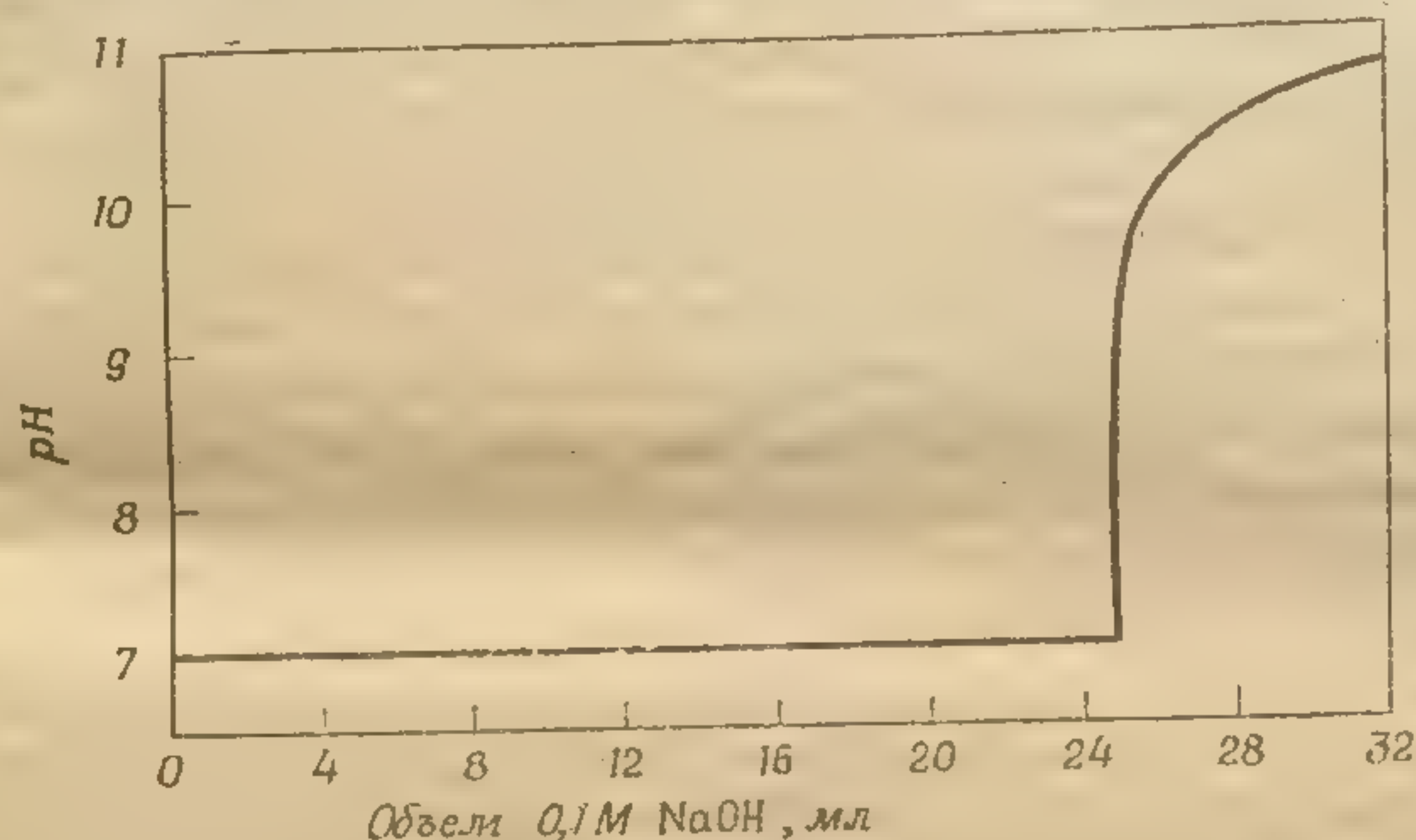


После точки эквивалентности на графике наблюдается скачок, как если бы к чистой воде добавляли гидроокись натрия. Так как в воде и в гидроокиси натрия имеются следы солей, экспериментальная кривая никогда точно не соответствует кривой на рис. 2, а имеет характер кривых 1, 2 и 3 на рис. 3.

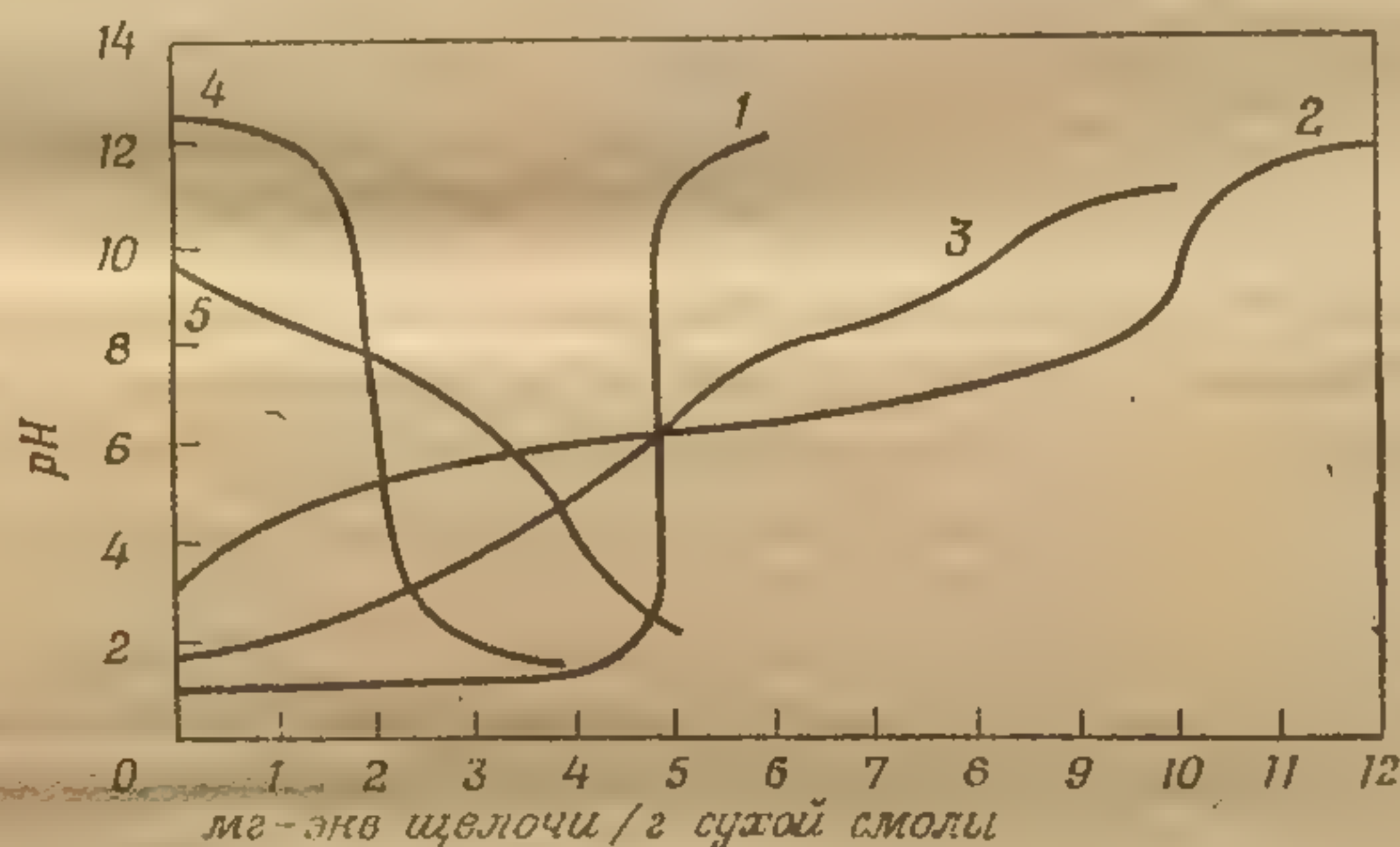
Сульфированный полистирол в H^+ -форме вызывает подкисление 1 М раствора хлористого калия вследствие происходящих при этом обменных реакций. Кривая титрования этого раствора имеет вид кривой 1 на рис. 3. Сходная кривая получается при титровании сильной кислоты. Емкость смолы определяют по точке перегиба.

При титровании смолы с фосфорнокислыми группами, суспензированной в 1 М растворе хлористого натрия, получают кривую 3. Так как в ионогенной группе этой смолы имеется два диссоциированных атома водорода с различной константой диссоциации, на кривой отмечается два скачка и она напоминает кривую титрования растворимой фосфорной кислоты, например метилфосфиновой. При рН 9 или около 9 оба водородных атома

диссоциируют и максимальная емкость смолы равна 8 мг-экв/г. При рН 5 диссоциирует только один атом водорода и максимальная емкость смолы уменьшается приблизительно наполовину.



Р и с. 2. Идеальная кривая потенциметрического титрования 2,5 мг-эка сильнокислотной смолы в отсутствие соли.



Р и с. 3. Истинные кривые потенциметрического титрования ионообменных смол.

1 — амберлит IR-120 в 1 М растворе хлористого калия [9]; 2 — амберлит IRC-50 в 1 М растворе хлористого калия [10]; 3 — фосфорсодержащая смола в 1 М растворе хлористого натрия [11]; 4 — амберлит IRA-400 в 1 М растворе хлористого калия [12]; 5 — слабоосновная смола в 1 М растворе хлористого калия.

При титровании карбоксильной смолы, суспендированной в 1 М растворе хлористого калия, получают кривую 2. Максимальная емкость смолы, равная 10 мг-экв/г, достигается только при рН 9 или более высоком. Эта кривая сходна с кривой титрования уксусной кислоты. Таким образом, кривые титрования любого

катионообменника напоминают потенциметрические кривые мономера в присутствии нейтральной соли.

Кривая 4 отвечает титрованию OH^- -формы амберлита IRA-400 в 1 М растворе хлористого калия. Она напоминает кривую титрования любого сильного основания соляной кислотой. Емкость этой смолы, составляющая только 2,0 мг-экв/г, необычно низка для смолы такого типа.

На кривой 5, получающейся при титровании слабоосновной смолы в 1 М растворе хлористого калия, не наблюдается отчетливых точек перегиба. По-видимому, эта смола содержит аминогруппы различной основности, например третичные и вторичные. По внешнему виду кривая напоминает кривую титрования смеси мономерных аминов, имеющих различные константы диссоциации.

Если 1 г сухой смолы в H^+ -форме емкостью 5,20 мг-экв/г переводить в Na^+ -форму, то для сухой смолы прирост в весе составляет 5,20 (23,0—1,0), или 114 мг, т. е. вес смолы в Na^+ -форме равен 1,114 г, а ее емкость 5,20/1,114, или 4,67 мг-экв/г. Чтобы избежать путаницы при изменении емкости для каждой ионообменной реакции, принято относить емкость катионообменников к сухой смоле в H^+ -форме. Аналогично обменную емкость анионообменников выражают обычно для сухой смолы в Cl^- -форме.

Д.І. Методика титрования смолы

Описанная в начале этого раздела методика титрования смолы в отсутствие или в присутствии нейтральной соли мало удобна, так как требуется несколько часов для установления равновесия в системе после каждого прибавления титрованного раствора особенно вблизи конечной точки. Процесс можно ускорить, если использовать метод отдельных навесок. Образцы сухой смолы (или смолы с известной влажностью) помещают в отдельные колбы, прибавляют к каждой навеске одинаковое количество воды или раствора соли и различные количества титрованного раствора щелочи (кислоты), перемешивают некоторое время и измеряют рН каждого раствора после оседания смолы. Около эквивалентной точки смесь перемешивают, дают ей отстояться и измеряют рН до тех пор, пока последующие величины рН не совпадут между собой.

Д.ІІ. Методика определения емкости

Потенциметрическое титрование позволяет определить емкость смолы, но имеются и более эффективные методы. Известное количество катионообменника в H^+ -форме в колонке обрабатывают пропусканием небольшого избытка стандартного раствора гидро-

окиси натрия. После промывания колонки водой в фильтрате титруется избыток щелочи. Анионообменники в Cl^- -форме удобно обрабатывать в колонке 1 М раствором нитрата натрия до полного вытеснения хлоридов. Фильтрат титруют затем нитратом серебра, чтобы определить количество Cl^- -иона.

Е. СШИТОСТЬ И НАБУХАНИЕ

Рассмотрим зерно сухой сульфополистирольной смолы в H^+ -форме, которое помещено в воду. Вода проникает в смолу, гидратируя ионы водорода и сульфат-ионы. Можно принять, что эти ионы растворяются в гидратной воде, образуя очень концентрированный водный раствор внутри зерна смолы. Содержание воды в смоле увеличивается за счет осмотического давления. При набухании зерен смолы валентные связи между атомами углерода углеводородных цепей и поперечные связи растягиваются, стремясь вместить поступающую воду. За счет упругости валентных связей возникает давление, противодействующее поглощению воды. Количество воды, поглощенной при равновесии, зависит от степени сшитости смолы и обмениваемого иона (табл. 5).

Таблица 5

Набухаемость сильнокислотных смол ■ воде [14]

Содержание ДВБ, %	Набухаемость, мг H_2O /мг-экв смолы				
	HR	LiR	NaR	KR	CsR
2	943	625	513	500	345
4	417	357	303	294	233
8	219	196	172	167	144
12	145	130	115	112	100
16	128	119	99	95	86
24	96	80	71	69	59
а)	9,0	6,0	4,2	3,0	2,5

а) Радиус гидратированного катиона, Å [15].

Как и следовало ожидать, набухание уменьшается с увеличением числа поперечных связей и уменьшением размера радиуса гидратированного обмениваемого иона.

Приблизительную молярность сульфогрупп во внутренних растворах легко рассчитать из данных табл. 5; для этого величины, обратные приведенным в таблице, надо умножить на 1000. Полученная молярность изменяется от 1,06 для малосшитой смолы в H^+ -форме до 17 для сильносшитой смолы в Cs^+ -форме.

Кальмон [16] изучал изменения объема смолы в колонке при обменных реакциях сульфированного полистирола, содержащего 1% поперечных связей. В каждом случае он измерял объем смолы после промывания ее водой. Для смолы, содержащей двенадцать различных двухзарядных катионов, объем колебался от 18 до 63% первоначального объема смолы в H^+ -форме. Для трехзарядных катионов эти величины составляли 19—26%. Объем смолы в Th^+ -форме составлял только 11% объема смолы в H^+ -форме. Как видно из приведенных данных, заряд обмениваемого иона оказывает влияние на набухание смолы, особенно при небольшом числе поперечных связей. Ионы с большим зарядом притягиваются сульфогруппой смолы сильнее и поэтому менее благоприятствуют набуханию. Работы по изучению набухания смол, содержащих однозарядные и двухзарядные ионы в различных соотношениях, появились недавно [17].

Таблица 6

Набухаемость смол с бензилдиметилэтанолламмониевой группой [18]

Содержание ДВБ, %	Емкость сухой RCl	Набухаемость, мг H_2O /мг-экв смолы			
		RF	RCl	RBr	RI
1	3,71	424	333	215	86
2	3,79	345	264	181	85
4	3,47	294	233	159	83
8	3,10	185	139	100	67
16	1,91	128	114	87	65
а)		3,5	3,0	3,0	3,0

а) Радиус гидратированного аниона, Å [15].

В табл. 6 приведены данные по набухаемости сильноосновных смол. Следует отметить, что эти смолы набухают меньше, чем сульфополистирольные смолы; для них также характерно уменьшение набухаемости с увеличением числа поперечных связей. Из данных таблицы следует, что, несмотря на меньшие различия в радиусе гидратации галогенид-ионов, анионы с меньшими коэффициентами селективности (гл. 3, разд. В.І) подвергаются наибольшему набуханию.

Слабокислотные смолы в любой солевой форме набухают подобно сильнокислотным. Однако эти смолы в H^+ -форме набухают незначительно, так как неионизованная карбоксильная группа слабо притягивает воду. Слабоосновные смолы во всех формах, кроме гидроксильной, значительно набухают.

Если смолу погрузить в раствор, содержащий электролит, в котором имеется тот же катион (или анион), что и обмениваемый ион смолы (так что ионный обмен не протекает), то различие между осмотическим давлением внутри и снаружи смолы будет меньшим, чем при погружении смолы в чистую воду, и поэтому смола набухает меньше (табл. 7).

Таблица 7

**Сорбция воды и соляной кислоты
сульфированными полистирольными смолами**

Концентрация HCl, моль	Содержание ДВБ, %									
	2		5		10		15		25	
	w	L	w	L	w	L	w	L	w	L
0,00	3,26	0,00	1,57	0,00	0,88	0,00	0,60	0,00	0,36	0,00
0,11	3,14	0,04	1,52	0,02	0,88	0,00	0,60	0,00	0,36	0,00
0,52	2,80	0,39	1,48	0,06	0,86	0,01	0,60	0,01	0,35	0,00
1,05	2,41	1,03	1,38	0,19	0,84	0,04	0,59	0,02	0,35	0,00
2,30	1,81	2,31	1,24	0,70	0,78	0,18	0,57	0,04	0,35	0,00

Примечание: w — количество воды, сорбированное 1 г сухой смолы, г.

L — количество соляной кислоты, сорбированное 1 г сухой смолы, ммоль.

Когда вода проникает в сухой шарик смолы, набухание протекает сначала в поверхностных слоях. При этом возникают механические напряжения, которые часто достаточно велики и могут расколоть шарик, особенно если он большой. Чтобы избежать механического повреждения зерен, целесообразно сухую смолу подвергать набуханию постепенно, погружая ее последовательно в растворы уменьшающейся концентрации или выдерживая в атмосфере влажного воздуха. Смола поглотит столько же воды из воздуха (при 100%-ной относительной влажности), как и из чистой воды, но скорость сорбции в первом случае будет меньше. Вследствие растрескивания больших зерен при набухании продажные ионообменные смолы редко выпускают размером больше 20 меш ($d = 0,84$ мм). Размер, характеризующий амберлитовые смолы, относится к сухой ионообменной смоле, размер смол дауэкс — к углеводородному сополимеру без ионогенной группы. Размер влажной смолы, конечно, больше. В приложении приведены размеры отверстий различных стандартных сит.

Ионообменные смолы набухают при погружении в некоторые неводные растворы, но набухание в них меньше, чем в воде. Обычно в гидрофильных жидкостях смолы набухают больше, чем в гидрофобных; в углеводородах набухание незначительно. Однако же стиролдивинилбензольный сополимер, не содержащий ионогенных групп, набухает в углеводородах, а не в воде.

Е. I. Измерение набухаемости

Набухаемость обычно выражают количеством воды (или другой жидкости) в граммах, сорбированным 1 г или 1 мг-экв сухой смолы, а не увеличением объема смолы.

В принципе определить набухаемость очень просто: навеску смолы, приведенной в равновесие с жидкостью, надо отнести к весу той же смолы, высушенной в вакууме.

Перед первым взвешиванием необходимо только удалить жидкость с поверхности смолы. Для этого смолу центрифугируют в пробирке, снабженной пористым фильтром [19, 20]. Следует также учитывать воду, оставшуюся на поверхности смолы. Для этого центрифугируют равные количества стеклянных шариков и зерен поверхностно-сульфированной полистирольной смолы. Величина поправки зависит от эффективности и продолжительности центрифугирования. По Краусу [20], эта поправка составляет 33 мг на каждый миллилитр слоя смолы. Поправка Пеппера [19] составляет 50 мг воды на 1 г влажной смолы. Если плотность смолы принять за 1 и если объем между зернами занимает 38% общего объема смолы (гл. 7, А. III), то ошибка составляет 29 мг воды на 1 мл слоя смолы. Точность [21] определения около $\pm 3\%$.

Е. II. Флотационные испытания для смол с одинаковой степенью сшитости

Иногда партия смолы содержит зерна с различной степенью сшитости. Такую неоднородность можно легко определить. Известно, что плотность (удельный вес) набухшей катионообменной смолы определяется главным образом степенью сшитости: частицы, имеющие более высокое число поперечных связей, обладают большей плотностью.

Для определения неоднородности смолы используют стеклянный прибор [22], состоящий из двух шаров по 100 мл каждый, соединенных друг с другом стеклянной трубкой длиной 18 см и диаметром 2,5 см. Прибор помещают вертикально так, чтобы нижний резервуар и половина трубки заполнились раствором вольфрамата натрия с плотностью большей, чем плотность исследуемой набухшей смолы. Остальной объем резервуара осторожно заполняют менее концентрированным раствором вольфрамата натрия с плотностью меньшей, чем плотность набухшей смолы. Трубку помещают вертикально в термостат при $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$ на 2 ч. В трубке устанавливается постоянный градиент концентрации и плотности.

После этого в трубку засыпают 50 мг высушенной на воздухе смолы в Na^+ -форме. Каждое зерно смолы медленно оседает, пока не достигнет уровня, где плотность раствора равна плотности зерна. Этот процесс длится около 1 ч. Чтобы отобрать небольшой объем раствора, в смесь на нужном уровне вводят капиллярную трубку. Затем определяют плотность отобранных образцов; обычно находят показатель преломления раствора и сравнивают его со стандартной шкалой плотности или концентрации и зависимости от показателя преломления.

Выбор вольфрамата натрия объясняется тем, что растворы его бесцветны при высокой плотности; большой анион, образующийся при полимеризации, препятствует донановскому погло-

щению (см. следующий раздел). Для этой цели можно использовать также двунатриевую соль этилендиаминтетраацетата свинца.

Дауэкс 50W-X4 и дауэкс 50W-X8 дают две резко различимые зоны в колонке, причем первая образует верхний слой. Следовательно, каждая из этих смол почти однородна. С другой стороны, три экспериментальных образца поперечносвязанного сульфированного полистирола, содержащие 7, 10 и 17% ДВБ, дали три расплывчатые зоны между слоями.

Ж. ДОННАНОВСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Ж.1. Сульфированные полистирольные смолы

Предположим, что система состоит из ионообменной смолы, погруженной в раствор сильного электролита, имеющего один общий со смолой ион (например, сульфированная полистирольная смола в соляной кислоте). Наряду с набуханием, о котором говорилось выше, в этой системе наблюдается другое важное явление: заметное количество соляной кислоты диффундирует во внутренний раствор смолы.

Так как в исходной смоле не было Cl^- -ионов, то возможно, что этот ион диффундирует из внешнего раствора во внутренний. С другой стороны, как показано в разд. Е этой главы, внутренний раствор смолы — концентрированная сульфокислота; поэтому водородные ионы сами по себе не могут диффундировать из внешнего разбавленного раствора во внутренний концентрированный. Для соблюдения принципа электронейтральности необходимо, чтобы ионы водорода и хлора мигрировали в смолу в равных количествах. В конце концов сравнительно малое количество хлоридных ионов все же диффундирует во внутренний раствор смолы, увлекая за собой, несмотря на неблагоприятный концентрационный градиент, равное количество водородных ионов.

В данном случае, применив хорошо известный принцип доннановского равновесия, можно записать

$$(\bar{\text{H}}^+) (\bar{\text{Cl}}^-) = (\text{H}^+) (\text{Cl}^-); \quad (3)$$

круглые скобки обозначают активность диффундирующих ионов, а черта относится к фазе смолы. В этом разделе не учитываются трудности, встречающиеся при оценке коэффициентов активности в концентрированном внутреннем растворе, поэтому приведенное выше уравнение можно упростить, заменив активности концентрациями

$$[\bar{\text{H}}^+] [\bar{\text{Cl}}^-] = [\text{H}^+] [\text{Cl}^-].$$

Обозначим молярность сульфат- и хлорид-ионов во внутреннем растворе соответственно через M_r и M_d , а через M_s — концентрацию соляной кислоты во внешнем растворе при равновесии. Тогда

$$\begin{aligned} [\bar{H}^+] &= M_r + M_d, \\ [H^+] &= [Cl^-] = M_s. \end{aligned}$$

Комбинируя три последних уравнения, получим

$$\begin{aligned} (M_r + M_d) M_d &= M_s^2; \\ M_d &= \sqrt{(M_s^2 + 1/4 M_r^2)} - 1/2 M_r. \end{aligned} \quad (4)$$

В табл. 7 приведены данные [19] по сорбции воды и соляной кислоты рядом сульфополистирольных смол из различных растворов соляной кислоты. На основании этих данных можно рассчитать $M_d = L/\omega$, приняв, что из каждого грамма поглощенной воды получается 1 мл внутреннего раствора, что не составляет большой ошибки.

Таблица 8

Доннановское поглощение соляной кислоты
сульфополистирольными смолами

Концентрация соляной кислоты во внешнем растворе, М	Концентрация соляной кислоты внутри смолы (в зависимости от содержания ДВБ, %), М									
	2		5		10		15		25	
	а)	б)	а)	б)	а)	б)	а)	б)	а)	б)
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,01	0,013	0,007	0,013	0,004	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,001
0,52	0,139	0,135	0,041	0,078	0,012	0,045	0,017	0,031	0,000	0,018
1,05	0,427	0,428	0,138	0,272	0,048	0,172	0,034	0,124	0,000	0,074
2,30	1,28	1,28	0,565	1,014	0,23	0,71	0,070	0,549	0,000	0,348

а) Экспериментальные. б) Расчетные данные.

В табл. 8 приведены величины доннановского поглощения M_d , рассчитанные из экспериментальных данных табл. 7, в сравнении с величинами, рассчитанными по уравнению (4). Чтобы рассчитать M_r , обменную емкость всех смол принимают равной 5,2 мг-экв/г сухой смолы.

Расхождения между рассчитанными и экспериментальными значениями M_d лежат в пределах ошибки опыта для смолы с 2% ДВБ. Эти расхождения возрастают с увеличением числа поперечных связей и концентрации внешнего раствора соляной кислоты. Согласно уравнению (4), доннановское поглощение возрастает с уменьшением числа поперечных связей и с увеличением концентрации внешнего раствора. Основная причина несоответ-

ствия расчетных и экспериментальных данных связана с заменой активностей концентрациями в уравнении (4).

Глюкауф и Уоттс [23] показали, что уравнение (3) плохо согласуется с экспериментальными данными. По их мнению, это несоответствие следует отнести за счет неоднородности смолы. Они полагают, что различные партии смолы имеют зерна с неодинаковым числом поперечных связей, а следовательно, разные величины w и M_r и поэтому различные концентрации поглощенного электролита. При выводе уравнения (4) предполагалось, что смола имеет одинаковое число поперечных связей.

Приведенное выше уравнение применимо к поглощению сильных электролитов типа 1-1. Для поглощения сильных электролитов другого заряда можно легко вывести соответствующее уравнение или воспользоваться решением, приведенным в работе [24].

Ж.И. Измерение доннановского поглощения

Определение степени доннановского поглощения аналогично определению набухаемости. После того как смола приведена в равновесие с раствором электролита, смесь разделяют центрифугированием. Смолу взвешивают и затем промывают водой для удаления из нее электролита. Вымытый из смолы электролит анализируют соответствующим методом. Чтобы определить вес поглощенной воды, из веса смолы после центрифугирования вычитают вес сухой смолы и извлеченного электролита. Необходимо вносить поправку на неполное выделение жидкости из смолы при центрифугировании (разд. Е.1. этой главы).

Так как поглощаемый электролит во внешнем растворе всегда более концентрирован, чем во внутреннем, то небольшие ошибки в оценке поправки на жидкость, не извлеченную при центрифугировании, вызывают большие ошибки при расчете количества поглощенного электролита. Остроумный способ придумали Глюкауф и Уоттс [23]. После приведения в равновесие смолы и раствора электролита они удаляли большее количество раствора из смолы с помощью фильтровальной бумаги и затем в стакане перемешивали смолу с водой. Через определенные промежутки времени они анализировали количество электролита в этом растворе и строили зависимость поглощенного количества электролита от времени, прошедшего с момента погружения смолы в воду. Используя уравнения диффузии, авторы экстраполировали полученные данные к нулевому времени. Количество электролита в растворе при нулевом времени соответствует его количеству, которое осталось на поверхности смолы, высушенной с помощью фильтровальной бумаги. Эту величину вычитали из количества, найденного в конечном итоге в растворе, чтобы определить содержание электролита, вошедшего в смолу. Такой метод более удобен для ионообменных мембран, чем для зерен смолы.

Ж.ІІІ. Сильноосновные анионообменные смолы

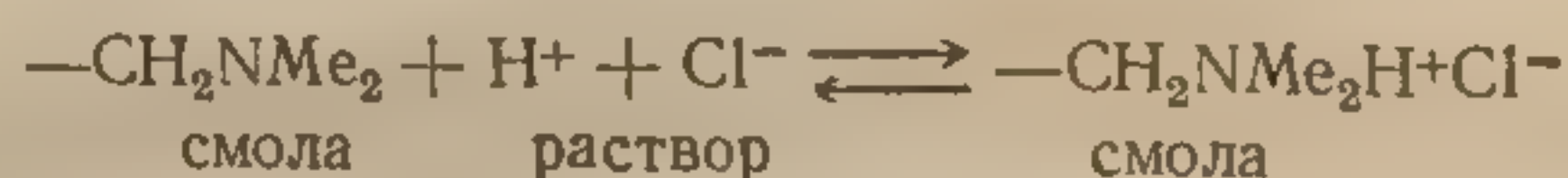
Данные, приведенные в табл. 9, по поглощению воды и соляной кислоты из водных растворов рядом сильноосновных анионообменных смол [25] были получены методом, описанным в общих чертах выше.

Таблица 9

Сорбция воды и соляной кислоты сильноосновными анионообменниками

Смола	Концентрация соляной кислоты, М			
	0,01		0,1	
	количество H ₂ O, г/г сухой смолы	количество HCl, мг-экв/г сухой смолы	количество H ₂ O, г/г сухой смолы	количество HCl, мг-экв/г сухой смолы
Дауэкс 1-X2	3,45	0,0135	3,41	0,083
Дауэкс 1-X4	1,55	0,0018	1,47	0,016
Дауэкс 1-X8	0,54	0,0025	0,64	0,0158
Дауэкс 1-X10	0,59	0,0069	0,59	0,0176

Из данных таблицы можно заключить, что поглощение воды происходит обычным путем; в пределах незначительной экспериментальной ошибки набухание уменьшается при увеличении числа поперечных связей несколько больше в 0,01 М растворе кислоты, чем 0,1 М. Поглощение соляной кислоты больше из 0,1 М растворов, чем из 0,01 М в соответствии с принципом доннановского равновесия. Число поперечных связей смолы не оказывает четкого влияния на сорбцию соляной кислоты, сверх ожидания дауэкс 1-X10 поглощает больше кислоты, чем дауэкс 1-X4. Такое поведение, возможно, связано с присутствием в смолах небольшого количества третичных атомов азота [25], изменяющегося от одной партии к другой. Слабоосновные группы смолы обладают способностью связывать соляную кислоту при контакте с ее раствором и медленно возвращать кислоту при промывании смолы водой:

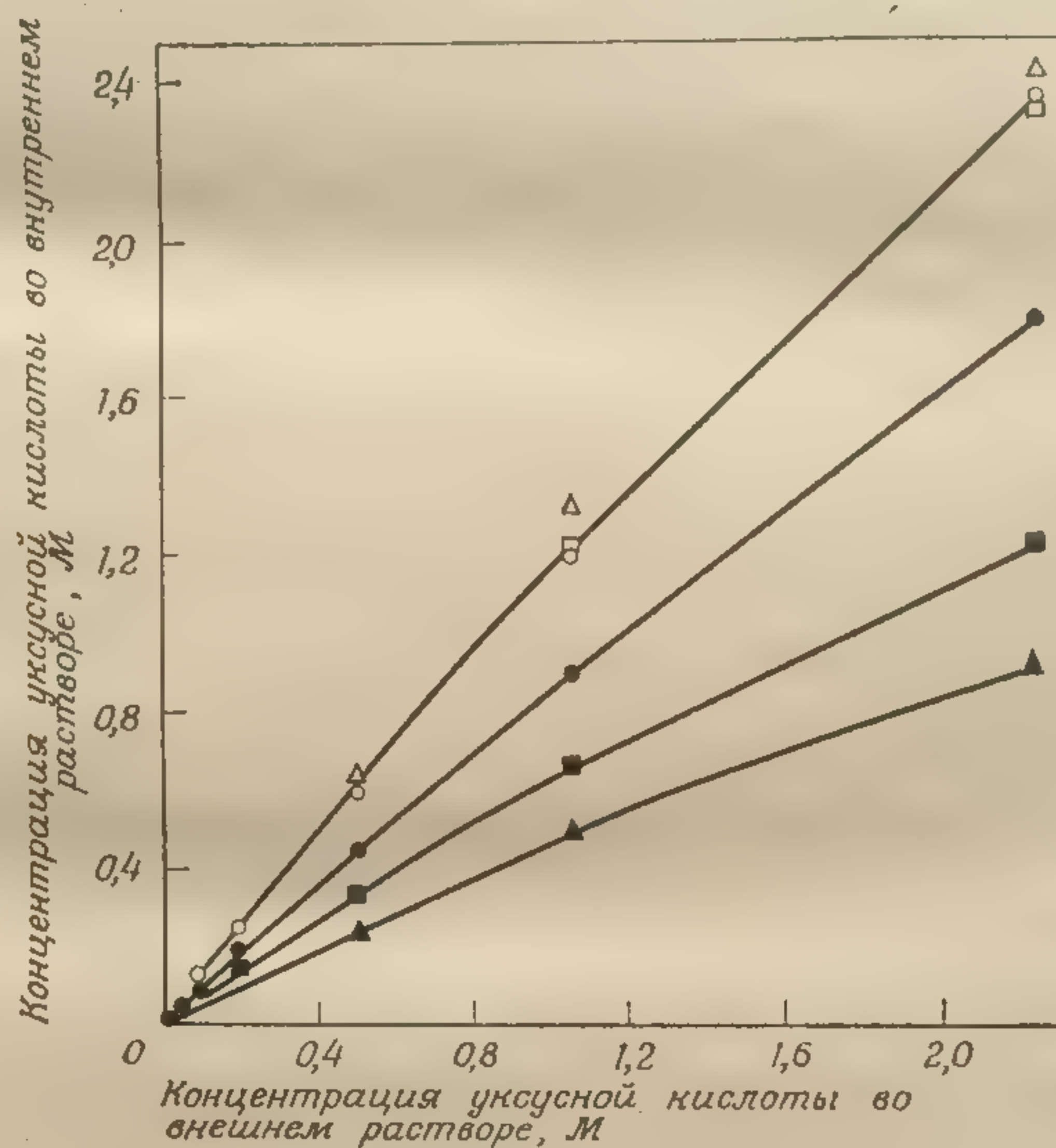


В табл. 9 приведено суммарное количество соляной кислоты, поглощенной за счет доннановского эффекта и слабоосновных групп в смоле. Наличие третичных аминогрупп в дауэксе-1 подтвердили и другие исследователи [20, 26].

3. СОРБЦИЯ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Рассмотрим некоторые данные Райхенберга и Уолла [27] по сорбции воды и уксусной кислоты сульфированными полистирольными смолами в H⁺-форме. Эти данные были получены мето-

дом, по существу сходным с методом, который используют при изучении доннановского поглощения. В этих экспериментах уксусную кислоту можно рассматривать как неэлектролит, так как в 0,01 М растворе она диссоциирована только на 4,1%. Диссоциация во внутреннем растворе еще меньше за счет большой концентрации водородного иона сульфогрупп. Ионный обмен



Р и с. 4. Сорбция уксусной кислоты сульфополистирольными смолами. Содержание ДВБ в смоле, %: ● 5,5; ■ 10; ▲ 15; с поправкой на гидратацию ионов: ○ 5,5; □ 10; △ 15.

между ионами уксусной кислоты и H^+ -формой смолы происходить не может.

Райхенберг и Уолл нашли, что при контакте с 0,101 М раствором уксусной кислоты при 25 °С смолы с 15, 10 и 5,5% ДВБ сорбировали соответственно 0,034, 0,059 и 0,13 ммоль кислоты на 1 г сухой смолы. Количество сорбированной воды соответственно равнялось 0,60, 0,84 и 1,49 г. Не удивительно, что сорбция уксусной кислоты увеличивается с уменьшением числа поперечных связей. Смолы с меньшим числом поперечных связей поглощают больше воды, и сорбированная кислота растворяется в ней.

Предполагали, что концентрация уксусной кислоты одинакова во внутреннем и внешнем растворах. Если это действительно

так, то зависимость внутренней концентрации от внешней должна представлять собой прямую линию независимо от числа перечных связей. Эта линия проходит через начало координат и имеет наклон 1. Три приведенные на рис. 4 зависимости не подтверждают сделанное предположение. Для каждой смолы наблюдается небольшая кривизна, отличная от двух других.

Райхенберг и Уолл объясняют это отклонение высаливающим действием фиксированного и обмениваемого ионов, вследствие чего уксусная кислота вытесняется частично из внутреннего

Таблица 10

Растворитель	Величина K_a		
	Смола		
	дауэкс 50-X8	дауэкс 1-X7,5	
	HR	NaR	RCI
Глицерин	0,49	0,56	1,12
Этиленгликоль	0,67	0,33	—
Метанол	0,61	—	0,61
Ацетон	1,20	—	1,08
Фенол	3,08	—	17,7

раствора во внешний. Далее они предполагают, что высаливающее действие обусловлено гидратацией водорода и сульфогрупп и что гидратационная вода не растворяет другие соли. Полученные данные подтверждают, что каждая сульфогруппа удерживает четыре молекулы воды. Если это количество воды вычесть из количества внутренней воды, чтобы найти поправоч-

ные величины к молярности внутреннего раствора уксусной кислоты, то точки для всех трех смол ложатся довольно хорошо, почти на одну линию, наклон которой очень близок к 1 (рис. 4).

Для других неэлектролитов величины K_a , т. е. отношения внешней и внутренней концентрации, значительно отклоняются от 1,00. Это иллюстрируется данными табл. 10.

Приведенные величины [28] относятся к концентрации внешнего раствора, равной приблизительно 50 г/л. Хотя здесь не учтена поправка на гидратацию ионов смолы, очевидно, что введение такой поправки не приведет все величины K_a к 1.

Наряду с высаливающим эффектом имеются и другие факторы, влияющие на сорбцию неэлектролитов ионообменными смолами. Один из них — лондоновские (или вандерваальсовы) силы притяжения [27] между углеводородным скелетом смолы и углеводородными компонентами раствора. Фактически K_a обычно больше для гидрофобного неэлектролита. Зависимость K_a от природы смолы и обмениваемого иона можно объяснить взаимодействием [27] между этими ионами и ионами смолы.

Итак, сорбция неэлектролитов ионообменными смолами зависит от следующих факторов. 1) Смолы сорбируют воду, и неэлектролиты растворяются во внутренней воде. 2) Большую сорбцию из более гидрофобных растворов обуславливают лондоновские

или вандер
вается так
тоб и не
противосто
влияние
нее отноше
литов при
малых кон
бых раство
обходимо
большие м
щаются си
лами, или
слабо, так
никнуть ч

На со
литов ион
лами заме
ная емкос
11 приве
сорбции в
личной ем
сульфиров
0,00032 M
бирова
пределени
щества, со
щества в

Для п
молярност
возможно
сова вза
кольцом,
шается по
распредел
центрации
симула и
жение K_a

Удале
менных с
легко до

или вандерваальсовы силы взаимодействия. 3) Сорбция увеличивается также при взаимодействии между диполями неэлектролитов и ионами смолы. 4) Высаливающий эффект ионов оказывает противоположное действие. Уравнения, которое учитывало бы влияние всех указанных выше факторов, пока нет. Тем не менее отношение внутренней и внешней концентраций неэлектролитов приблизительно постоянно, по крайней мере в пределах малых концентраций для любых раствора и смолы. Необходимо напомнить, что большие молекулы не поглощаются сильносшитыми смолами, или сорбируются очень слабо, так как не могут проникнуть через узкие поры.

На сорбцию неэлектролитов ионообменными смолами заметно влияет обменная емкость смолы. В табл.

Таблица 11
Влияние обменной емкости на сорбцию фенола

Обменная емкость	w	K_b	K_a
5,2	1,09	5,7	5,2
3,02	0,85	32,0	38,0
2,03	0,56	39,0	70,0
0,76	0,32	28,0	87,0

11 приведены данные по сорбции воды [28a] и фенола [29] смолами в H^+ -форме с различной емкостью, которые содержали 8% ДВБ и были однородно сульфированы. Концентрация внешнего раствора равнялась 0,00032 М при равновесии. «Вес набухания»*, т. е. вес воды, сорбированной 1 г сухой смолы, обозначается w . Коэффициент распределения K_b — это отношение количества растворенного вещества, сорбированное 1 г сухой смолы, к количеству этого вещества в 1 мл внешнего раствора.

$$K_a w = K_b. \quad (5)$$

Для приведенных величин емкости отношение внутренней молярности к внешней K_a возрастает с уменьшением емкости, возможно вследствие значительно более сильного вандерваальсова взаимодействия фенола с несulfированным бензольным кольцом, чем с sulfированным. Так как емкость смолы уменьшается по сравнению с нормальной величиной (5,2), коэффициент распределения K_a возрастает вначале из-за увеличения концентрации фенола во внутреннем растворе. По достижении максимума и при дальнейшем уменьшении емкости наблюдается снижение K_a из-за уменьшающегося содержания воды в смоле.

3.1. Абсорбция или адсорбция

Удаление молекул или ионов из раствора с помощью ионообменных смол иногда называют адсорбцией. Однако можно очень легко доказать, что этот процесс не является поверхностным

* «Weight-swelling», терминология автора. — Прим. перев.

явлением, так как при измельчении смолы не увеличивается ее обменная и сорбционная емкости (за исключением поглощения очень больших молекул или ионов). Следовательно, термин «адсорбция» следует заменить термином «абсорбция» или хотя бы термином «сорбция».

И. КАТАЛИЗ С ПОМОЩЬЮ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

Многие реакции, которые катализируются в водных растворах ионом водорода или гидроксидом, будут также ускоряться, если к реагирующим веществам добавить сильноокислотную или сильноосновную смолу. Реагенты, диффундируя в смолу, начинают взаимодействовать с каталитически активными водородными или гидроксильными ионами. В качестве примера можно упомянуть гидролиз сахарозы [30], сложных эфиров [31] и амидов [32].

Катализ с помощью ионообменных смол не ограничивается реакциями в водном растворе. Если производные бензальдегида и цианистого бензила кипятить в спиртовом растворе с амберлитом IRA-410, то образуются соответствующие производные нитрилфенилкоричной кислоты $C_6H_5CH=C(C_6H_5)CN$ [33]. Октаацетилсахароза и тетраацетилпроизводные глюкозы и фруктозы можно приготовить, обрабатывая раствор сахара в уксусном ангидриде в присутствии сильноокислотной смолы [34].

Для каталитических реакций нередко используют смолы в других формах. Ртутная форма дауэкса-50 вызывает быструю гидратацию тройных связей [35].

Главное преимущество ионообменных смол над растворами каталитически активных электролитов состоит в том, что они очень легко отделяются от продуктов реакции фильтрованием, декантацией или пропусканием раствора реагентов через ионообменную колонку. Часто смолы дают меньше нежелательных побочных продуктов, и их можно применять для изучения механизма каталитических реакций. Большим недостатком смол является их высокая стоимость и недостаточная устойчивость к высокой температуре и сильным окислителям.

Металлы, которые катализируют реакции между газами, например реакцию гидрогенизации, часто наносят в тонкоизмельченном состоянии на ионообменные смолы. Для получения таких катализаторов соответствующую солевую форму катионообменника обрабатывают подходящим восстановителем.

К. ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ В КАЧЕСТВЕ ОСУШИТЕЛЯ

Бойд и Солдано [36] нашли, что сульфополистирольные смолы имеют очень низкое давление паров при комнатной температуре, если содержание воды в них мало. Этот факт навел Уаймора [37] на мысль использовать эти смолы для высушивания жидкостей.

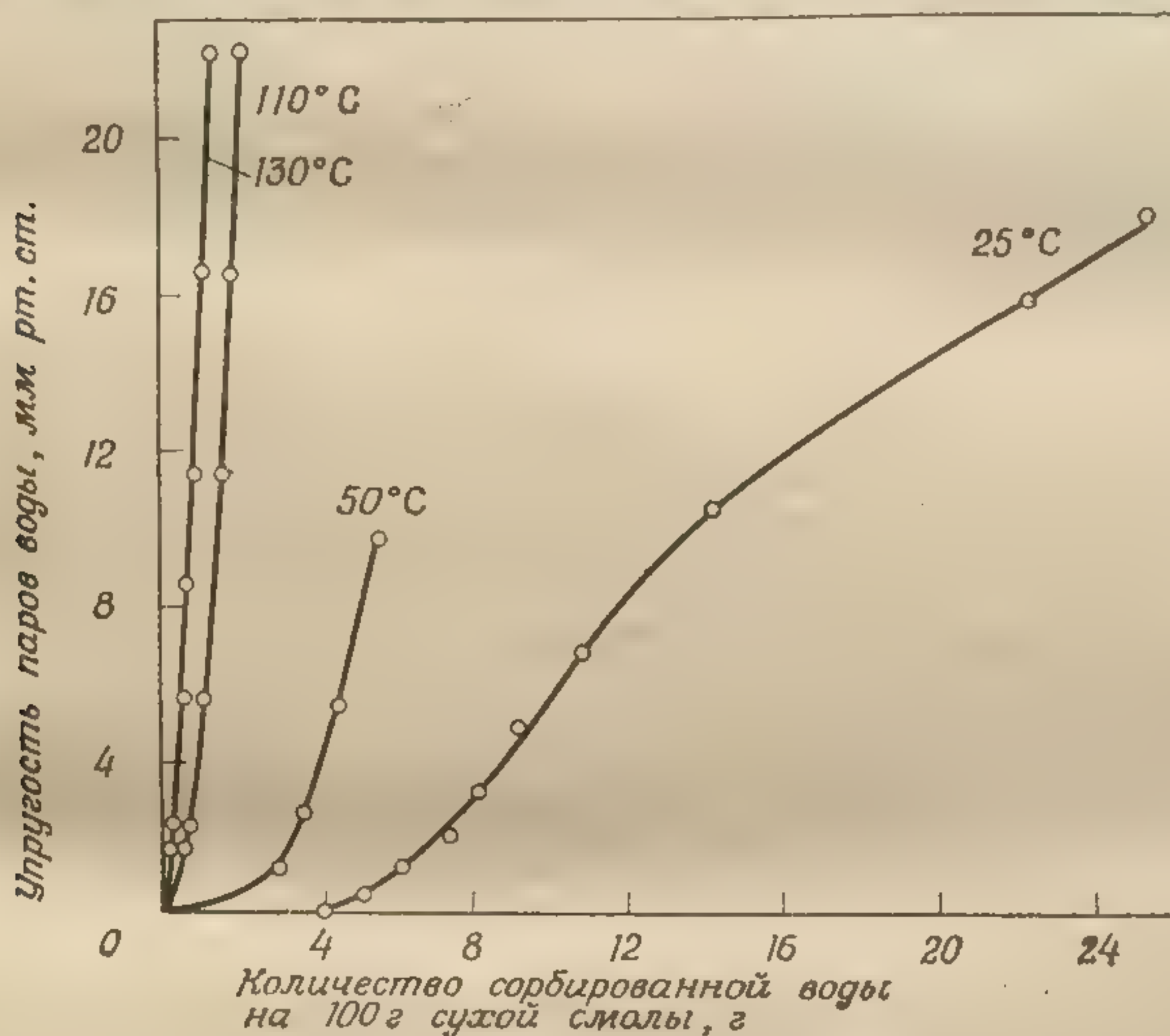
Он рекомендовал
50-X8 (2)
осушитель
холода при
регенерации
температуры
воды, чем

Углубленность паров воды, мм рт. ст.

Рис. 5. Упр.

мендовал и
бирует воду
ро высушив
воды менее
сан, четыре
воды 5 ч. н
На рис. 1
паров, нахо
50-X8, соде
этих данных
в равновес
чтобы упру
высушивать
прежде чем
обезвожив

Он рекомендовал пропускать жидкости через колонку с дауэксом 50-X8 (20—50 меш) в калиевой форме. Регенерирование смолы осуществляется в печи при температуре 115—140 °С или воздухом при этой же температуре, проходящим через колонку. Для регенерации молекулярных сит (гл. 10, разд. Д.IV) требуется температура выше 200 °С. Литиевая форма сорбирует больше воды, чем натриевая или калиевая. Тем не менее Уаймор реко-



Р и с. 5. Упругость паров воды при равновесии на дауэксе 50-X8, КR в зависимости от количества сорбированной воды.

мендовал использовать калиевую форму, так как эта форма сорбирует воду значительно быстрее. Смола в калиевой форме быстро высушивает триэтиленгликоль, этанол, пропанол-2 (оставляя воды менее 50 ч. на млн.), такие гидрофобные жидкости, как гексан, четыреххлористый углерод и дихлорметан (до содержания воды 5 ч. на млн. или менее).

На рис. 5 представлены данные [38, 39] по упругости водяных паров, находящихся в равновесии с калиевой формой дауэкса 50-X8, содержащей различные количества воды. Как следует из этих данных, 100 г смолы содержат 1 г воды после приведения смолы в равновесие при 110 °С с воздухом, содержащим столько воды, чтобы упругость пара составляла 5 мм рт. ст. Такая смола может высушивать органические жидкости и сорбировать 19 г воды, прежде чем упругость пара поднимется до 15 мм рт. ст. за счет обезвоживания жидкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boyd G. E., Soldano B. A., Bonner O. D., J. Phys. Chem., 58, 456 (1954).
2. Glueckauf E., Kitt G. P., Proc. Roy. Soc. (London), A228, 322 (1955).
3. Marinsky J. A., Potter W. D.: а) Microfilm USAEC, WAPD-C-188 (1953); б) Microfilm AECU-3348 (1954); в) Hall G. R., Streat M., J. Chem. Soc., 1963, 5205.
4. Baumann E. W., J. Chem. Eng. Data, 5, 376 (1960).
5. Bauman W. C., Skidmore J. R., Osmun R. H., Ind. Eng. Chem., 40, 1350 (1948).
- 5a. Pollio F. X., Anal. Chem., 35, 2165 (1963).
6. Frisch N. W., Kunin R., Ind. Eng. Chem., 49, 1365 (1957).
7. Mizutani Y., Sasao S., J. Electrochem. Soc. Japan, 29, E199 (1961).
8. Gregor H. P., Bregman J. I., Gutoff F., Bradley R. D., Baldwin D. E., Overberger C. G., J. Colloid Sci., 6, 20 (1951).
9. Kunin R., Anal. Chem., 21, 87 (1949).
10. Kunin R., Barry R. E., Ind. Eng. Chem., 41, 1269 (1949).
11. Bregman J. I., Murata Y., J. Am. Chem. Soc., 74, 1867 (1952).
12. Kunin R., McGarvey F. X., Ind. Eng. Chem., 41, 1265 (1949).
13. Kunin R., Ion Exchange Resins, Wiley, New York, 1958, p. 58.
14. Myers G. E., Boyd G. E., J. Phys. Chem., 60, 521 (1956).
15. Kielland J., J. Am. Chem. Soc., 59, 1675 (1937).
16. Calmon C., Anal. Chem., 24, 1456 (1952).
17. Gamalinda I., Schloemer L., Sherry H. S., Walton H. F., J. Phys. Chem., 71, 1622 (1967).
18. Boyd G. E., Lindenbaum S., Myers G. E., J. Phys. Chem., 65, 577 (1961).
19. Pepper K. W., Reichenberg D., Hale D. K., J. Chem. Soc., 1952, 3129.
20. Kraus K. A., Moore G. E., J. Am. Chem. Soc., 75, 1457 (1953).
21. Millar J., J. Chem. Soc., 1960, 1311.
22. Suryaraman M. G., Walton H. F., Science, 131, 829 (1960).
23. Glueckauf E., Watts R. E., Proc. Roy. Soc. (London), A268, 339 (1962).
24. Rieman W., Sargent R., Ion exchange in W. G. Berl, Physical Methods in Chemical Analysis, Academic Press, New York, 1961, vol. 4, p. 136.
25. Manalo G. D., Turse R., Rieman W., Anal. Chim Acta, 21, 383 (1959).
26. Gregor H. P., Belle J., Marcus R. A., J. Am. Chem. Soc., 76, 1984 (1954).
27. Reichenberg D., Wall W. F., J. Chem. Soc., 1956, 3364.
28. Wheaton R. M., Bauman W. C., Ann. N.Y. Acad. Sci., 57, 159 (1953).
- 28a. Manalo G. D., Breyer A., Sherma J., Rieman W., J. Phys. Chem., 63, 1511 (1959).
29. Turse R. S., Gerdes W. H., Rieman W., Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 33, 219 (1962).
30. Bodamer G., Kunin R., Ind. Eng. Chem., 43, 1081 (1951).
31. Bernhard S. A., Hammet L. P., J. Am. Chem. Soc., 75, 1798 (1953).
32. Bolton P. D., Henshall T., J. Chem. Soc., 1962, 1226.
33. Csuros Z., Deak G., Szolnoki J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 33, 341 (1962).
34. Christensen J. M., J. Org. Chem., 27, 1442 (1962).
35. Newman M. S., J. Am. Chem. Soc., 75, 4740 (1953).
36. Boyd G. E., Soldano B. A., Z. Elektrochem., 57, 162 (1953).
37. Wymore C. E., Ind. Eng. Chem., Product Research Develop., 1, 173 (1962).
38. Anderson R. E., J. Chem. Eng. Data, 8, 32 (1963).
39. Waxman M. H., Doctor's thesis, Polytechnic Institute of Brooklyn (1952).

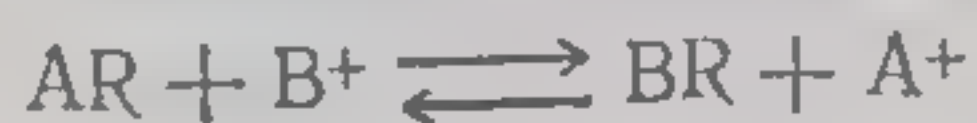
Глава 3

ИОНООБМЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ

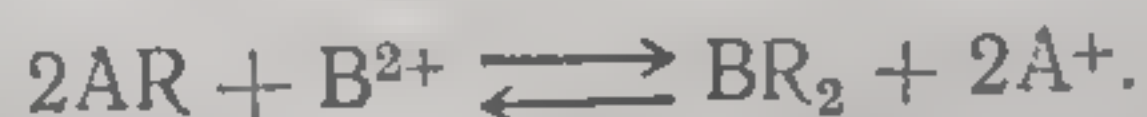
А. РАВНОВЕСИЕ РАЗДЕЛЕНИЯ

А.1. Коэффициент селективности

Обмен ионов между твердым ионообменником и раствором является типичной обратимой реакцией. Положим, раствор, в котором имеются катионы B^+ , встряхивают с твердым обменником AR , содержащим катионы A^+ . Ионы B^+ входят в обменник, в то время как ионы A^+ замещают их место в растворе. Спустя некоторое время (от нескольких минут до нескольких дней в зависимости от природы твердого обменника) установится равновесие и дальнейшего изменения наблюдаться не будет.



Если ион B двухзарядный, то равновесие можно описать следующей реакцией:



Чтобы представить конечное распределение концентраций, запишем коэффициент селективности, который для обмена между равнозарядными ионами имеет вид

$$E_A^B = \frac{[A^+][BR]}{[B^+][AR]} \quad \text{или} \quad \frac{[A^+]\bar{[B^+]}}{[B^+]\bar{[A^+]}}. \quad (6a)$$

Символы $[A^+]$ и $[B^+]$ означают молярную или моляльную концентрацию в растворе. Можно использовать эквивалентную концентрацию для обмена ионов разного заряда. Символы с чертой относятся к концентрациям в обменнике. Эти концентрации выражаются в молях или эквивалентах на литр или на килограмм. Квадратные скобки обычно означают молярную или моляльную концентрацию в растворе внутри обменника (гл. 2, разд. Ж.1.). Если обмениваемые ионы имеют равный заряд, то выбор единиц концентрации безразличен, так как единицы измерения при вычислении E_A^B сокращаются.

Для обмена между однозарядными и двухзарядными ионами имеем

$$E_A^B = \frac{[A^+]^2[BR_2]}{[B^{2+}][AR]^2} \quad \text{или} \quad \frac{[A^+]^2\bar{[B^+]}}{[B^{2+}]\bar{[A^+]^2}}. \quad (6b)$$

Моляльные концентрации (количество ионов в молях на 1000 г воды внутри обменника) трудно определить, так же как трудно

измерить содержание воды в обменнике. Моляльная или молярная концентрация тем не менее используется при обсуждении доннановского равновесия. Для вычисления коэффициентов селективности обычно выражают концентрации внутри смолы в эквивалентных долях X_A и X_B , т. е. в грамм-эквивалентах ионов А и В на грамм-эквивалент фиксированного иона в обменнике. Если можно пренебречь доннановским поглощением электролита, то $X_A + X_B = 1$; концентрацию ионов в обменнике иногда выражают в грамм-эквивалентах на килограмм сухого обменника. Необходимо называть ионную форму сухого обменника: для катионообменников обычно используется H^+ -форма, для анионообменников Cl^- -форма. Преимуществом [1] отношения ионных концентраций к количеству обменника, а не раствора в обменнике является то, что величина E_A^B , будучи менее зависима от X_A и X_B , близка к постоянному значению.

Обычно, хотя и не обязательно, записывают уравнения (6) так, чтобы величина E_A^B была больше 1. Ион В сильнее поглощается смолой, чем ион А.

А.II. Коэффициент распределения

Отношение концентрации иона В в обменнике к его концентрации в растворе называется коэффициентом распределения. Во многих случаях, представляющих интерес для анализа, например в элютивной хроматографии (гл. 6), количество одного иона несравнимо с количеством другого. Положим, концентрация иона В мала. В таком случае коэффициент распределения

$$K_a = \frac{[\bar{B}]}{[B]} \quad (7a)$$

почти не зависит от концентрации иона В, а зависит только от концентрации иона А (для упрощения пренебрегаем зарядами ионов), что очевидно из уравнений (6a) и (6б).

Если ионы А и В имеют равные заряды, то коэффициент K_a обратно пропорционален первой степени концентрации иона А в растворе; если же ион В двухзарядный, а ион А однозарядный, то K_a обратно пропорционально квадрату концентрации иона А.

Символ K_a употребляется для выражения отношения концентраций в растворах, как показано в разд. 3 (гл. 2), где обсуждалось распределение растворенных неэлектролитов. Для объяснения процесса хроматографии различием ионов лучше определять коэффициент распределения по отношению к количеству обменника, таким образом

$$D = \frac{\text{количество иона В в единице обменника}}{\text{количество иона В в единице раствора}} \quad (7б)$$

Единица количества раствора обычно миллилитр; единицей количества обменника может быть миллиграмм-эквивалент фиксированных ионов или грамм матрицы обменника, т. е. единицы измерения D или мл/мг-экв, или мл/г. Этот вопрос будет рассматриваться более подробно в гл. 6, где вводится выражение S , которое включает отношение объемов фиксированной и подвижной фазы.

А. III. Электроселективность

При обмене ионов равного заряда отношение между концентрациями ионов A и B не меняется с разбавлением, за исключением небольших отклонений, вызванных неидеальностью системы. Если ионы имеют разные заряды, то отмечаются два момента: ион более высокого заряда сильнее поглощается обменником; коэффициент распределения изменяется с разбавлением. Чем более разбавлен раствор, тем сильнее удерживаются смолой ионы высокого заряда, и наоборот. Этот эффект, иногда называемый электроселективностью, долгое время успешно использовался для умягчения воды.

Разбавленные растворы кальциевых и магниевых солей (жесткая вода) пропускали через колонку обменника, содержащего ионы натрия. Низкая концентрация благоприятствует сорбции ионов кальция и магния обменником. В процессе регенерации пропускают концентрированный раствор хлористого натрия. Высокая концентрация благоприятствует вытеснению ионов кальция и магния из обменника. Этот принцип применяют в химическом анализе, чтобы разделить ионы разного заряда (см. гл. 8) и для избирательного концентрирования следов из разбавленных растворов.

Б. ТЕРМОДИНАМИКА ИОННОГО ОБМЕНА

Б. I. Константы равновесия

С точки зрения термодинамики истинные представления ионообменного равновесия должны отражать неидеальность внешнего раствора и раствора в обменнике. Парциальная молярная свободная энергия не является линейной функцией логарифма концентраций. Это особенно справедливо для фазы обменника, где ионы находятся ближе друг к другу, чем во внешнем растворе. Неидеальность можно уменьшить введением коэффициентов активности:

$$K_A^B = \frac{m_A m_B}{m_B m_A} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_B \gamma_A}, \quad (8)$$

где m и γ означают соответственно моляльность и коэффициент активности иона. Для простоты ионы А и В считают равнозарядными.

Величина K_A^B — термодинамическая константа обмена. Для любой пары обменивающихся ионов, температуры и растворителя эта величина — истинная константа. Вместо моляльности внутреннего раствора \bar{m} можно использовать X — эквивалентную долю иона в обменнике. Символ $\bar{\gamma}$ означает коэффициент активности, а его численное значение отражает стандартное состояние иона в обменнике, что будет обсуждаться ниже.

Сравнение уравнений (6) и (8) приводит к соотношению

$$K_A^B = E_A^B \frac{\gamma_A \bar{\gamma}_B}{\gamma_B \bar{\gamma}_A}. \quad (9)$$

Коэффициент равновесия может быть рассчитан и по уравнению

$$K_A^B = E_A^B \frac{\gamma_A}{\gamma_B}. \quad (10)$$

Это не истинная константа; она зависит от отношения ионов в обменнике, но ее легче вычислить, чем K_A^B , так как зависимость K_A^B от X_B выражает изменения коэффициента активности внутри обменника.

Уравнения (9) и (10) записаны для пары ионов равного заряда. Для ионов разного заряда также можно легко записать подобные уравнения.

Данные для расчета коэффициента селективности E_A^B легко получить при приведении к равновесию определенного количества раствора ВСI (или другой соли В) известной концентрации с точной навеской обменника AR и последующим определением концентрации иона A^+ или B^+ в одной или двух фазах. Для расчета материального баланса лучше определять концентрацию обоих ионов в каждой фазе.

Для определения коэффициента равновесия K_A^B необходимо знать, согласно уравнению (10), отношение γ_A/γ_B . Коэффициенты активности отдельных ионов не имеют термодинамического смысла, но их отношение очень важно. Если коион, имеющий тот же знак заряда, что и матрица обменника (например, ион хлорида при обмене катионов в растворе хлористых солей), обозначим через X , то

$$\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{(\gamma_{\pm})_{AX}^2}{(\gamma_{\pm})_{BX}^2}, \quad (11)$$

где $(\gamma_{\pm})_{AX}$ — экспериментально измеряемая величина коэффициента активности соли AX. В первом приближении величину

γ_{\pm} раствора чистой соли АХ можно использовать для расчета при условии, что равновесный раствор, полученный в результате ионного обмена, имеет ту же концентрацию. Но для большей точности необходимо измерять коэффициенты активности в фактически существующей бинарной смеси солей. Часто это сделать очень трудно, и поэтому коэффициенты активности в растворе смеси солей оценивают с помощью правила Харнеда [2]:

$$\log \gamma_{AX} = \log \gamma_{(0)AX} + a_{AB} \mu_{AX} = \log \gamma_{(0)BX} - a_{AB} \mu_{BX}, \quad (12)$$

где γ — коэффициент активности, тот же самый, что γ_{\pm} в уравнении (11); $\gamma_{(0)AX}$ — коэффициент активности при нулевой концентрации АХ в присутствии ВХ; μ_{AX} , μ_{BX} — ионная сила солей АХ и ВХ; a_{AB} — постоянная величина, если принять, что общая ионная сила раствора не изменяется.

Для разбавленных растворов солей ионов одинакового заряда отношение γ_A/γ_B близко к единице и может быть легко определено. Если ионы А и В имеют разные заряды, то отношение иное; для обмена однозарядного иона на двухзарядный отношение γ_A^2/γ_B равно 0,5 при ионной силе раствора от 0,5 до 1 и им нельзя пренебрегать. Формально можно рассчитать активности раствора, используя коэффициент K_A^B , определенный по уравнению (10).

Оценить отношение γ_A/γ_B , необходимое для определения K_A^B , нелегко. Прежде всего надо выбрать исходное стандартное состояние. Если в качестве идеального принимаются одномоляльные растворы АХ и ВХ в воде (или любом используемом растворителе), то величина K_A^B фактически равна единице. Практически лучше принимать за стандартное состояние для фазы обменника чистый гомогенный обменник АR или ВR, находящийся в равновесии с чистым растворителем. Для того чтобы оценить K_A^B из экспериментальных данных, необходимо знать количество и активность растворителя в обменнике при различном ионном составе, где обмену ионов всегда сопутствует перемещение растворителя в обменник или из него. Необходимо также учитывать присутствие коионов в смоле.

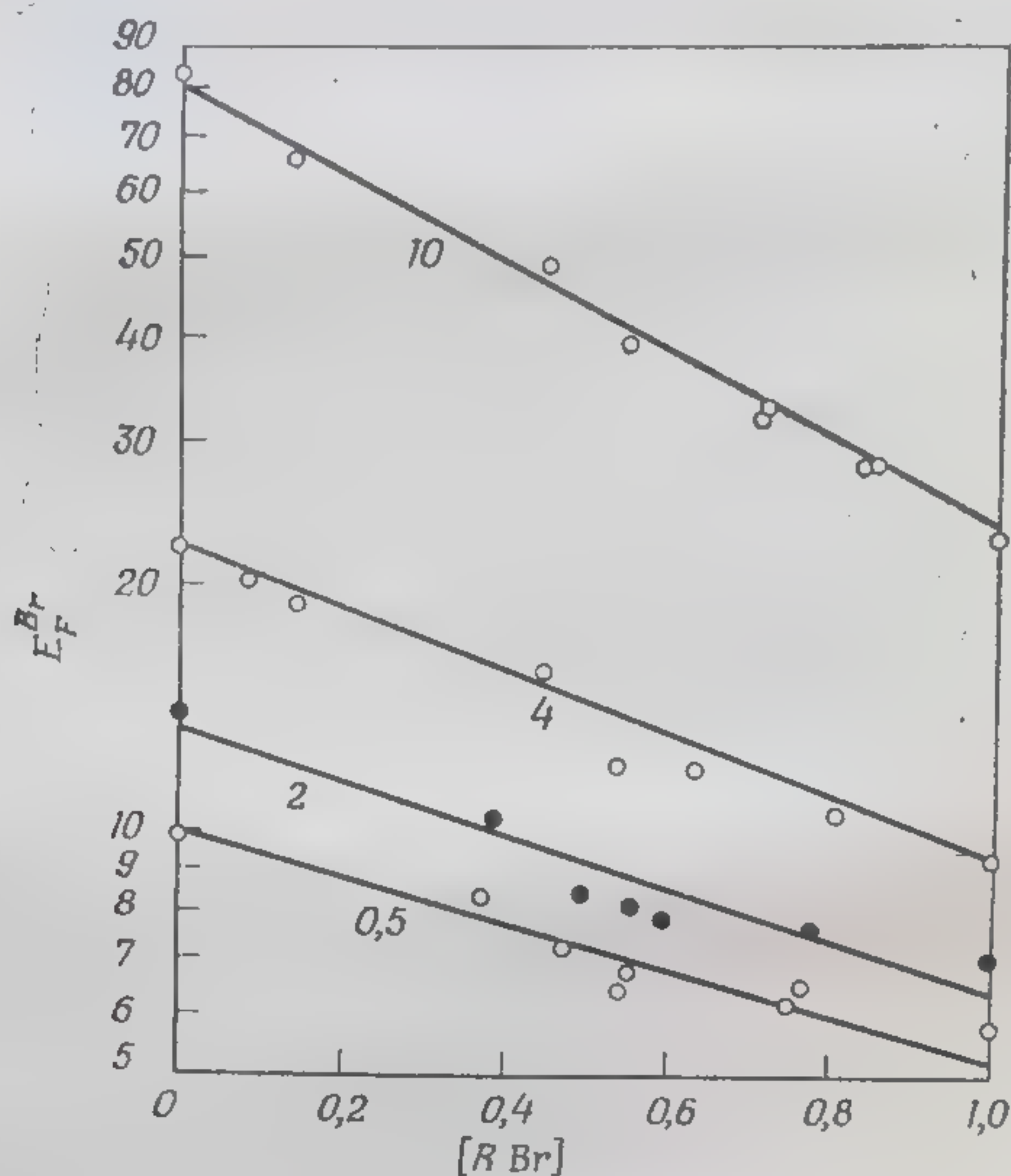
Строгий термодинамический анализ сделали Гэйнс и Томас [3]. Ими выведено приближенное уравнение для расчета обмена в разбавленных водных растворах

$$\ln K_A^B = (z_B - z_A) + (n_2 - n_1) z_A z_B \ln \frac{P}{P_0} + \int_0^1 \ln K_A^B dN_B, \quad (13)$$

где z_B , z_A — заряды ионов В и А; n_2 , n_1 — число молей растворителя на эквивалент обменников ВR и АR в стандартном состоянии; P — упругость паров растворов ВХ и АХ (принимаемая равной); P_0 — упругость пара чистого растворителя; N_B — экви-

валентная доля катиона В в обменнике, соответствующая отношению числа эквивалентов иона В к числу эквивалентов матрицы обменника.

При обмене ионов равного заряда средний член уравнения (13) обычно незначителен, а первый член равен нулю. Гэйнс и Томас предпочитают выражать концентрации в растворе в молярных единицах и считают, что стандартная свободная энергия из-



Р и с. 6. Коэффициент селективности при 25 °С для реакции обмена ионов брома и фтора на дауэксе-2 с известным числом поперечных связей.

меняется с переходом от идеального одномолярного раствора АХ к идеальному одномолярному раствору ВХ, поэтому первый член уравнения они записывают.

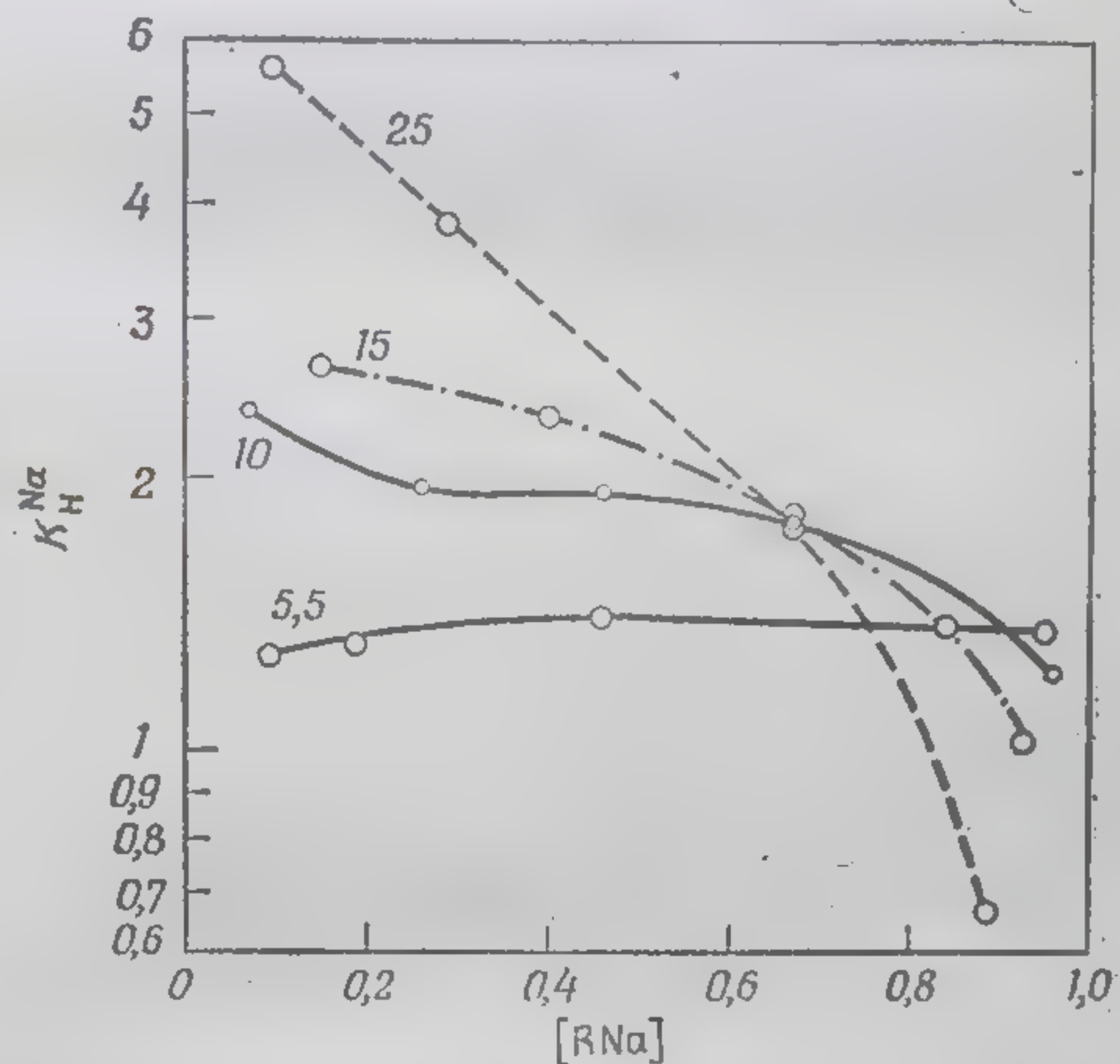
На рис. 6 приведены коэффициенты селективности обмена между фторид- и бромид-ионами [4] на анионообменных смолах. Если рассматривать подобные зависимости для других одно-одно-зарядных анионообменных реакций, то можно сделать обобщения, которые будут справедливы почти для всех случаев:

1) Коэффициент селективности непостоянен и сильно зависит от числа поперечных связей и доли ионов X_A и X_B в смоле, т. е. отношение коэффициентов активности зависит от этой переменной величины.

- 2) Чем больше число поперечных связей, тем выше E .
 3) Если В предпочитаемый смолой ион, то E_A^B уменьшается при увеличении X_B .

На рис. 7 приведена эта же зависимость для катионообменных смол [5]. В разбавленных водных растворах для одно-однозарядного обмена наблюдаются меньшие различия в величинах E_A^B и K_A^B . Сделанные выше обобщения применимы также к одно-одно-

Р и с. 7. Коэффициенты равновесия реакции обмена между натрием и водородом при 25 °С на сульфополистирольных смолах с известным числом поперечных связей.



зарядному катионному обмену, но с большими исключениями. Одно из них, отмеченное на рис. 7, состоит в том, что K_{Na}^H для смолы с 5,5% ДВБ немного возрастает при увеличении X_{Na} от 0,1 до 0,46. При X_{Na} больше 0,67 не выполняется второе обобщение.

На рис. 8 приведены коэффициенты селективности типичного обмена однозарядного иона на двухзарядный, Zn^{2+} на $2Na^+$, в катионообменниках с различным числом поперечных связей [6]. В этом случае кривые пересекаются чаще и обобщение 2 справедливо только при очень низких содержаниях цинка; вывод 3 выполняется во всех случаях.

При сравнении равновесных данных для различных пар ионов и различных обменников недостаточно знать только величину E для данных условий. Желательно сравнивать величины E для «нулевой» загрузки, т. е. для $X_B = 0$. Эти данные необходимы при применении метода элютивной хроматографии. Можно использовать термодинамические константы, рассчитанные по уравнению (13), с учетом только последнего слагаемого [7, 8].

Можно ли предсказать величину константы K и ход кривых на рис. 6, 7 и 8. К сожалению, еще нет теории, которая позволила бы предугадать ионообменную селективность, но подобные попытки делаются. Бойд и др. [4, 9] пытались объяснить с позиций термодинамики изменения E в зависимости от доли иона X_B и содержания воды в обменнике для обмена простых однозарядных ионов на сульфополистирольном катионите и на полистирольном анионите с четвертичноаммониевыми группами. Вначале

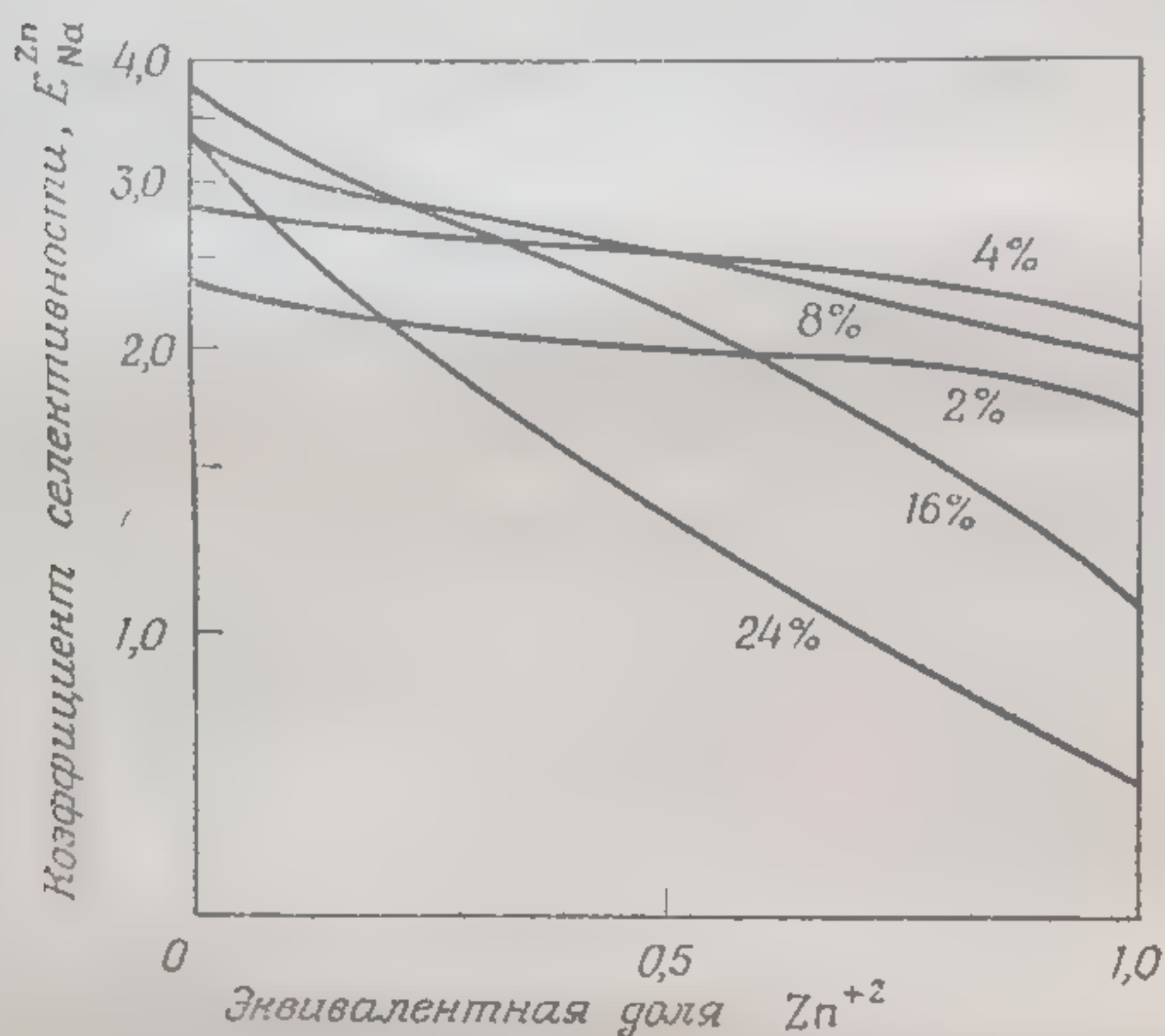


Рис. 8. Коэффициенты селективности при реакции обмена между Zn^{2+} и Na^+ на дауэксе 50 с различным числом поперечных связей.

они определяли равновесные величины E для пары ионов (например, Na^+ и Li^+) при различных ионных отношениях на смоле с очень низкой степенью сшитости (0,5% ДВБ). Затем они брали серию смол с большей степенью сшитости (4,8 и 12% и т. д.), содержащих различные соотношения двух катионов, для каждой смолы и каждого соотношения катионов измеряли количество поглощенной воды и упругость водяных паров при полном насыщении, а также эквивалентный объем сухого обменника.

Свободная энергия процесса ионного обмена в эластичном материале, подобном смоле, складывается из двух частей — химической и механической. Если во время обмена смола расширяется за счет поглощаемых ею более или менее гидратированных ионов или по любой другой причине, то совершается механическая работа. Это позволяет вычислить свободную энергию и, следовательно, константу равновесия. Согласно теории мембранного равновесия Гиббса—Доннана, можно записать

$$\ln K_A^B = \ln \frac{\bar{\gamma}_A}{\bar{\gamma}_B} + \frac{P}{RT} (\bar{v}_{AR} - \bar{v}_{BR}), \quad (14)$$

где \bar{v}_{AR} , \bar{v}_{BR} — парциальные эквивалентные объемы набухших смол рассматриваемого состава; P — давление набухания смолы. Величины P , \bar{v}_{AR} и \bar{v}_{BR} могут быть определены экспериментально, и их использование в уравнении [14] дает поправку к величине $\ln K$ для смолы с 8% ДВБ приблизительно на 0,1. Более важно знать величину $\ln (\bar{\gamma}_A/\bar{\gamma}_B)$.

Величины $\bar{\gamma}$ в уравнении (14) не равны их значениям в уравнении (10), чем объясняется наличие в одном из уравнений дополнительного слагаемого, включающего давление и объем. Уравнения относятся к различным стандартным состояниям: гипотетически «бесконечно разбавленная смола» имеет нулевое давление набухания и неселективна в отношении бесконечно разбавленного раствора. Наиболее близкая к такому состоянию смола с очень малым числом поперечных связей (0,5% ДВБ) все-таки проявляет некоторую селективность, даже если ее давлением набухания можно пренебречь. Эту селективность необходимо экспериментально определить. Майерс и Бойд расчленили величину $\ln (\bar{\gamma}_A/\bar{\gamma}_B)$ на две величины: $\ln (\bar{\gamma}_A^*/\bar{\gamma}_B^*)$, которую можно рассчитать на основании экспериментально определенной селективности, и другую величину, которую оценивают по активности воды. Окончательное уравнение имеет вид

$$\ln K_c = \ln \frac{\gamma_A^*}{\gamma_B^*} + 55,51 \int_0^{\ln a_w} Y d \ln a_w + \frac{P}{RT} (\bar{v}_{AR} - \bar{v}_{BR}), \quad (15)$$

где

$$Y = \left[\frac{\partial (1/m)}{\partial X_B} \right] a_w = - \frac{1}{55,51} \left[\frac{\partial \ln (\bar{\gamma}_A/\bar{\gamma}_B)}{\partial \ln a_w} \right],$$

m — моляльность смолы, X_B — эквивалентная доля иона В, a_w — активность воды.

При выводе этих уравнений Майерс и Бойд использовали соотношения перекрестного дифференцирования для тройных систем, рассмотренных Мак-Кеем [10]. Из их работы вытекает, что количество воды в смоле определяет ионообменную селективность. Любое изменение содержания воды, связанное с числом поперечных связей, ионным составом смолы или концентрацией внешнего раствора, будет изменять селективность; изменения в соотношении $\bar{\gamma}_A/\bar{\gamma}_B$ определяются только содержанием воды. Таким образом, возможно сопоставление данных для смол одинакового химического состава, но с различным числом поперечных связей. Вообще, чем меньше содержание воды в смоле, тем больше ее селективность.

Б.II. Энтальпия и энтропия

Изменение энтальпии при ионном обмене не превышает 2—3 ккал на 1 г-экв, а часто значительно меньше. Это означает, что температура не оказывает существенного влияния на ионообменное равновесие и не требуется строгого контроля температуры. Если же ионный обмен протекает совместно с другими реакциями в растворе, то необходимо учитывать влияние температуры на эти реакции. Металлы разделяют с помощью комплексообразующих реагентов и аминокислот с буферными элюирующими растворами. На эти реакции влияет температура, и в таких случаях для эффективного разделения необходимо тщательное регулирование температуры.

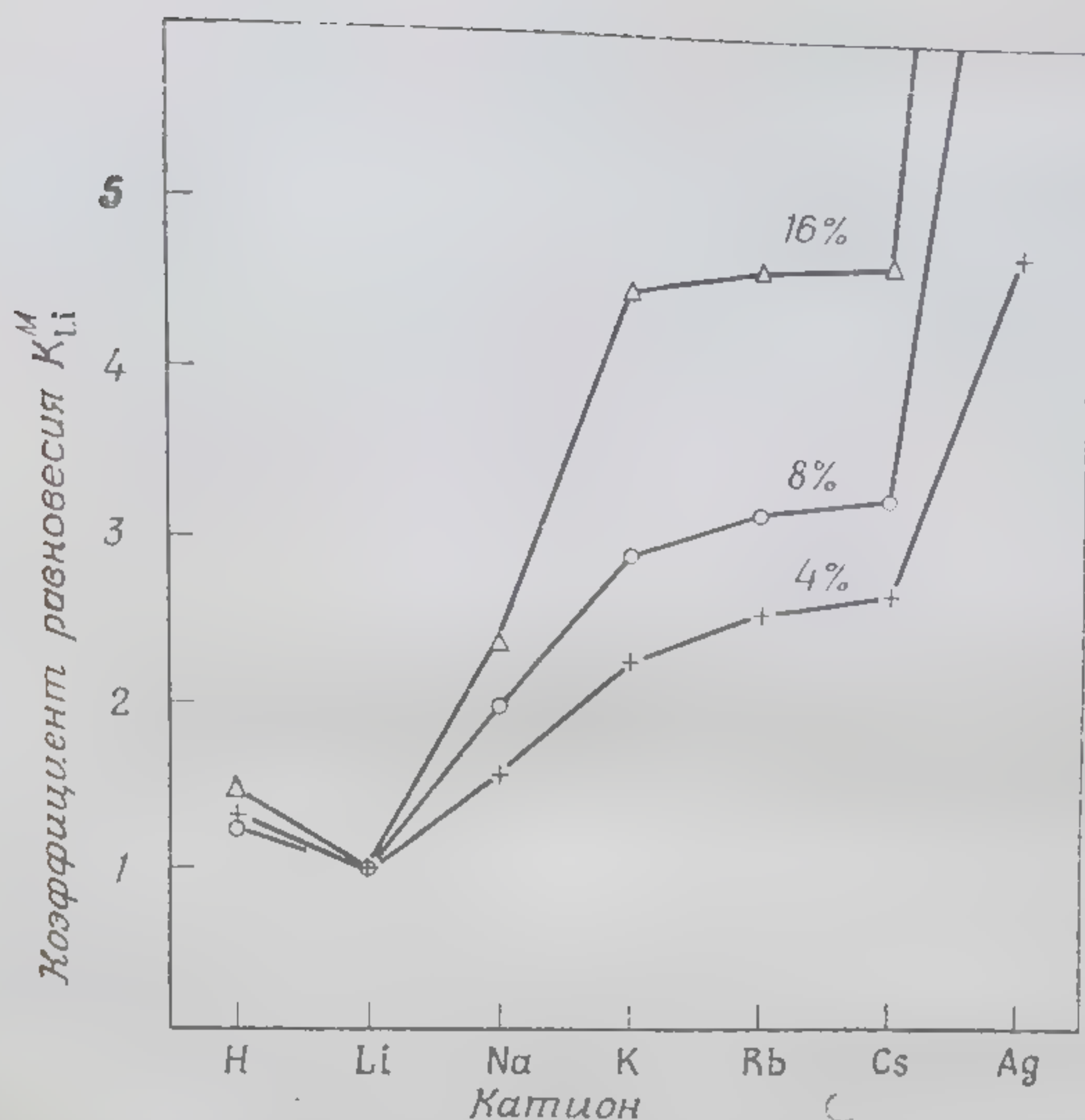
Для реакций ионного обмена энтропия $T\Delta S$ часто так же велика, как и энтальпия ΔH , или даже выше ее; это особенно справедливо при обмене между однозарядными и двухзарядными катионами [1,6]. Большой энтропийный эффект, по-видимому, является следствием изменений в гидратации ионов во внешних растворах. Двухзарядные ионы сильнее гидратированы, чем однозарядные, имеющие тот же радиус, а при гидратации происходит ориентация молекул воды с соответствующим уменьшением энтропии. Если двухзарядный ион поглощается обменником (в обменнике его гидратация значительно меньше), а два однозарядных иона переходят в раствор, то наблюдается увеличение энтропии, что благоприятствует процессу обмена. Изменение энтальпии также, как правило, положительно, а это ухудшает обмен; изменение свободной энергии, которое и определяет основное направление процесса обмена, складывается из этих двух величин (энтропии и энтальпии).

В. ИОННАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ

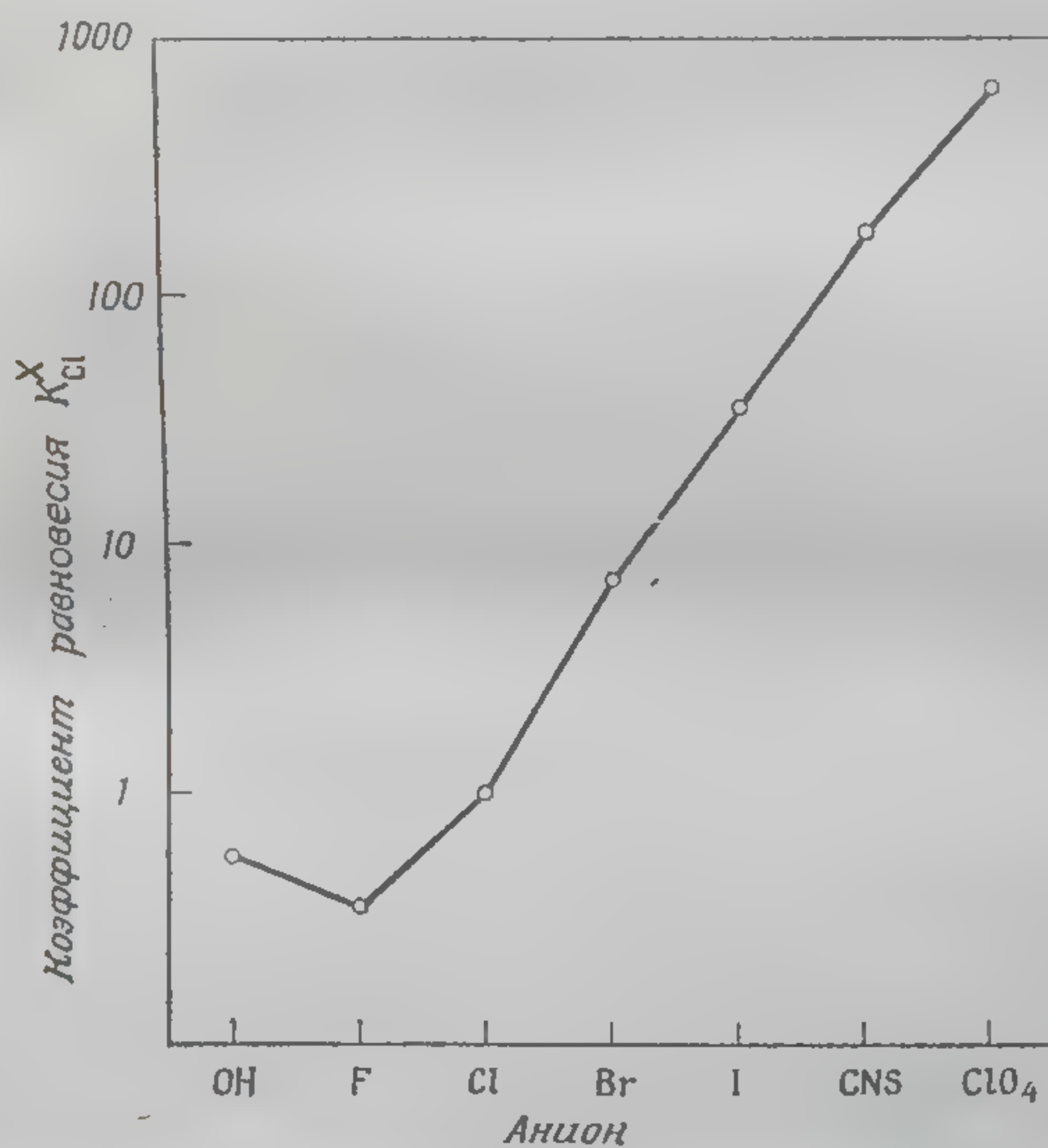
В.I. Экспериментальные данные

В этом разделе рассматривается наиболее важный и наиболее сложный вопрос, касающийся ионообменного равновесия: как можно предсказать селективность? Материал предыдущих разделов не отвечает на этот вопрос. «Идеальные» обменники с почти нулевой сшитостью проявляют селективность, и особенно это справедливо для анионообменников.

На рис. 9 и 10 приведены данные по селективности однозарядных катионов на сульфополистирольных смолах и однозарядных анионов на полистирольных смолах с четвертично-аммониевыми группами. Сразу видно, что различие в сродстве галогенов к анионообменнику значительно больше, чем ионов щелочных металлов к катионообменнику. Этот факт имеет большое



Р и с. 9. Коэффициенты равновесия для однозарядных катионов на дауэксе 50 с известным числом поперечных связей.



Р и с. 10. Коэффициенты равновесия для однозарядных анионов на амберлите IRA-400.

Ион хлорида выбран как исходный.

значение для экспериментатора и известен любому, кто пытался удалять иодид-ионы или даже хлорид-ионы из колонки сильно-основной анионообменной смолы пропусканием раствора гидроксида натрия. Большие коэффициенты селективности в ионном обмене объясняются по-разному. Различия в сродстве ионов щелочных металлов к катионообменнику невелики, и отделение, например, цезия от рубидия на подобной смоле затруднено и почти невозможно.

Порядок селективности ионов щелочных металлов на сульфосмолах соответствует известному лиотропному ряду; наиболее сильно гидратированный ион Li^+ удерживается смолой наиболее слабо, а наименее гидратированный ион Cs^+ — наиболее сильно. Для карбоксильных смол порядок сродства обратный: литий удерживается сильнее цезия [11, 12], хотя на порядок селективности влияет степень нейтрализации COOH -групп. Для фосфорнокислых смол наблюдается инверсия селективности с изменением pH . При низких значениях pH , когда ионогенная группа имеет вид $-\text{PO}_3\text{H}^-$, Cs^+ сорбируется лучше по сравнению с Rb^+ и другими ионами, но при высоких pH , где ионогенная группа имеет вид PO_3^{2-} , наблюдается обратная последовательность: лучше сорбируется Li^+ [13]. Подобным образом ведут себя цирконилфосфатные обменники, которые используются в атомной энергетике для выделения долгоживущего продукта расщепления атомного ядра цезия-137. Цезий-137 селективно извлекается ими при низких значениях pH .

Для двухзарядных катионов со структурой инертного газа (Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+}) был получен подобный эффект. На сульфобменниках Ba^{2+} задерживался наиболее сильно, а Mg^{2+} наиболее слабо по сравнению с другими щелочноземельными катионами. Значительная селективность для иона радия при низких pH отмечена на неорганических ионообменниках типа цирконилфосфатов.

Другие двухзарядные ионы, как это следует из данных табл. 12, также сильно сорбируются [14, 15]. Вызывает сомнение правильность сравнения сродства ионов, имеющих различные заряды, так как обменное равновесие сдвигается с разбавлением; но в первом приближении можно считать, что при катионном обмене ион с более высоким зарядом сорбируется из растворов 0,1 М и более низкой концентрации наиболее сильно. Этот вывод был использован для группового разделения катионов по их заряду [16]. Для анионов этот вывод применить труднее, так как большинство анионов являются остатками слабых кислот.

Особую селективность проявляют хелатные смолы, подобные дауэксу А-1 (в табл. 13).

Ионы металлов, которые образуют сильные комплексы с иминодиацетатными ионами в растворе, также сильно сорбируются

Таблица 12

Коэффициенты селективности двухзарядных ионов

Катион	Содержание ДВБ, %			Катион	Содержание ДВБ, %		
	4	8	16		4	8	16
UO ₂	2,36	2,45	3,34	Be	3,43	3,99	6,23
Mg	2,95	3,29	3,57	Ni	3,45	3,93	4,06
Zn	3,13	3,47	3,78	Ca	4,15	5,16	7,27
Co	3,23	3,74	3,81	Sr	4,70	6,51	10,1
Cu	3,29	3,85	4,46	Pb	6,56	9,91	18,0
Cd	3,37	3,88	4,95	Ba	7,47	11,5	20,8
Mn	3,42	4,09	4,91				

Данные относятся к сульфополистирольной смоле дауэкс-50. В качестве иона сравнения взят ион лития и внесена поправка на активность в растворе [уравнение (10)] и для каждого г-экв ионов; согласно уравнению (66) извлечен соответственно корень квадратный. Концентрация в растворе выражается в М/л, концентрация в смоле в эквивалентных долях. Температура 25 °С.

Таблица 13

Коэффициенты селективности на хелатной смоле дауэкс А-1

Катион	log E	Катион	log E
Hg	4,18	Zn	1,29
UO ₂	2,69	Co	1,18
Cu	2,65	Mn	0,69
VO	2,30	Ca	0,00
Pb	2,15	Ba	-0,17
Ni	1,67	Sr	-0,21
Cd	1,41	Mg	-0,32

Примечание: E — коэффициент селективности, определенный по уравнению (6а). Рассет сравнивал последовательно пары ионов, например Hg с UO₂, UO₂ с Cu и т. д. В качестве иона сравнения в этой таблице выбран ион кальция.

смолой, но говорить здесь о количественном сравнении нельзя [17]; точные условия координации в таких смолах также вызывают сомнение. Тем не менее сильное поглощение этими смолами двухзарядных ионов позволяет использовать их в анализе, например для выделения следов кальция и магния из каустической соды [18].

С практической точки зрения необходимо признать, что ионный обмен по существу не очень селективный процесс, особенно если сравнивать его с действием многих органических осадителей

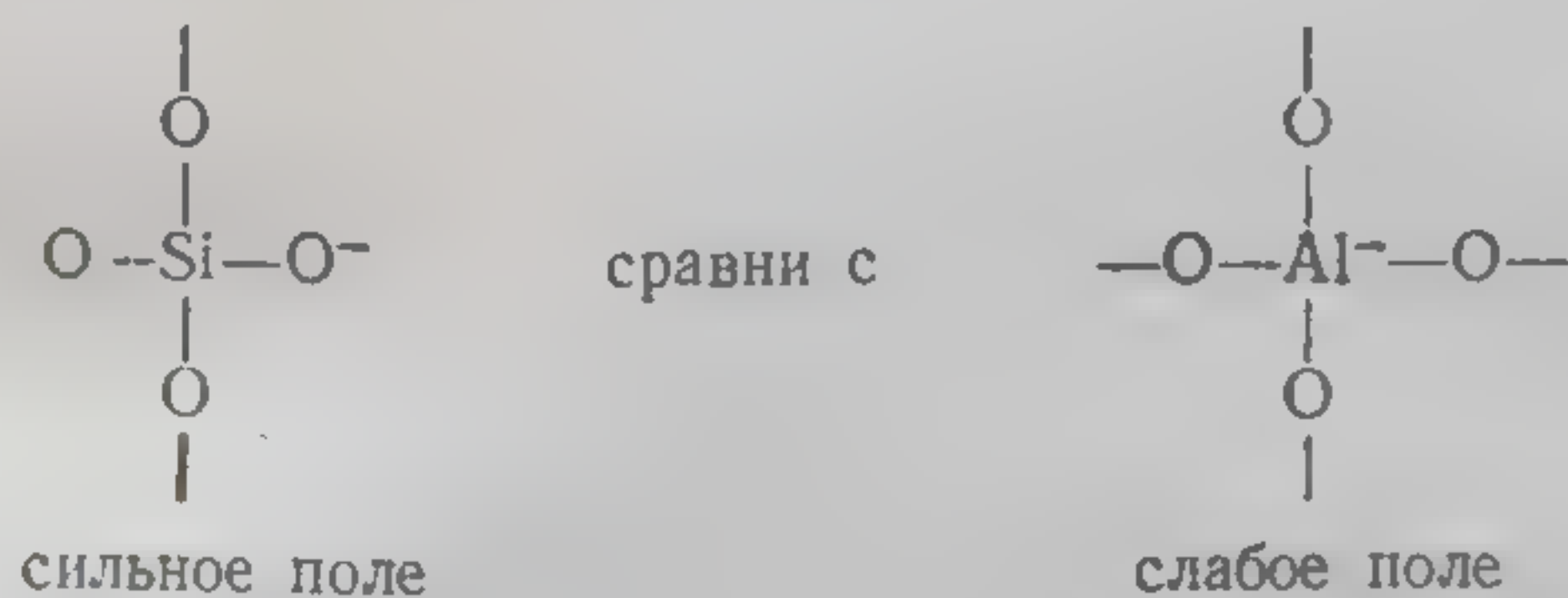
и комплексообразующих агентов. Можно добиться большей селективности, если сочетать ионный обмен с процессом комплексообразования в растворе. Прибавляя комплексообразующий агент, можно удалить ион металла из обменника, если образуется нейтральный комплекс или комплекс, имеющий знак заряда, одинаковый с функциональными группами обменника. Если образующиеся комплексы имеют заряд, противоположный заряду функциональных групп, то поглощение ионов металла возрастает. Дополнительно к ионному обмену в огромном большинстве методов разделения металлов используют селективное комплексообразование [наиболее удивительный пример — анионообменное разделение металл-хлоридных комплексов (гл. 8)]. Работая с растворами солей металлов, нельзя забывать, что присутствие комплексов в растворе скорее правило, чем исключение. Свинец(II) и ртуть(II) в хлоридных и нитратных растворах ведут себя по-разному; металлы высокой степени окисления, например цирконий(IV), будут образовывать аквокомплексы, если не присутствует более сильный комплексообразующий реагент, чем вода, например фторид-ион. Такие аквокомплексы имеют высокий молекулярный вес и не могут войти в поры обменника.

В. II. Теоретическая обработка

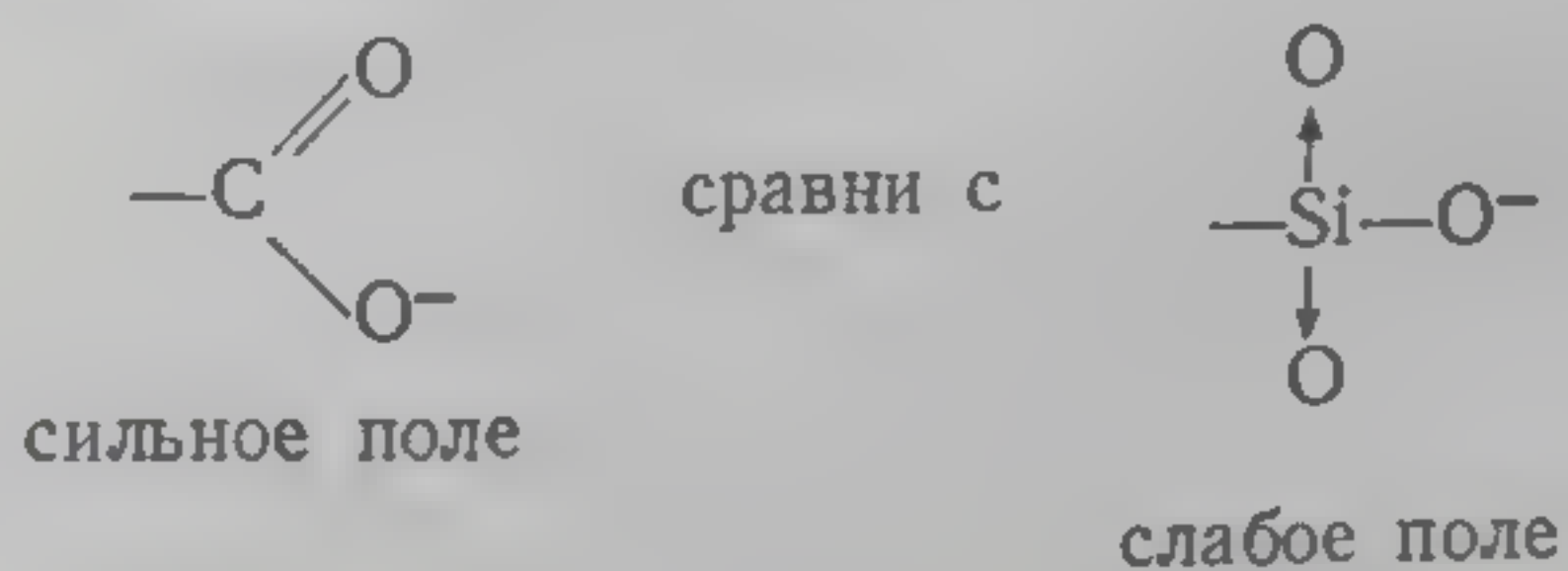
На селективность ионного обмена влияют многие факторы, и количественная теория может рассматривать только простейшие случаи, примером чего может служить обмен катионов щелочных металлов. Убедительное объяснение селективности катионообменников для щелочных металлов дано Айзенманом [19]. Он начал с исследования реакций стеклянных электродов для различных катионов щелочных металлов. Стекла действуют как ионообменники, а стеклянные электроды функционируют как ионообменные мембраны. Это было показано многими исследователями, и, в частности, в последней работе Доремуса [20] были измерены коэффициенты диффузии ионов в стеклах. Электрические потенциалы определить легче, чем ионообменное распределение, но потенциалы мембран зависят от двух факторов — ионообменной селективности и отношения коэффициентов диффузии или подвижностей. При измерении потенциалов стеклянных электродов в растворах, содержащих два иона, натрия и калий (в дополнение к иону водорода, который всегда присутствует в водных растворах), нашли, что «фактор электрохимической селективности» зависит в основном от ионообменной селективности. Отношение подвижностей составляет только десятую часть ионообменной селективности. Айзенман исследовал много стекол различного химического состава, а также ряд биологических мембран. Он сделал вывод, что если измерена селективность для

данной пары ионов, например K^+ и Na^+ , то для любой другой пары, например K^+ и Cs^+ , селективность может быть предсказана с удовлетворительной точностью. Порядок селективности не всегда одинаковый, но число найденных рядов селективности значительно меньше, чем число статистических возможностей. Для пяти катионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ имеется $(5!) = 120$ возможных рядов, если порядок произволен. Фактически было найдено только 10 или 11 рядов. Для известково-натриевого стекла, содержащего следы алюминия, наибольшая селективность определена для H^+ , она уменьшается в порядке $Na^+ > Li^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$. Литиево-бариевое силикатное стекло имеет порядок $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$. Для стекол с высоким содержанием алюминия порядок селективности был обратный: ионы цезия влияли на потенциал более всего, а ионы лития менее всего: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Это порядок селективности для сульфополистирольных катионитов.

В работе Айзенмана по коэффициенту селективности для одного обмена (обмен типа $Na^+ - K^+$ был принят за эталон) определяли коэффициенты селективности, а следовательно, и ряд селективности для всех других обменов (при этом наблюдаются некоторые отклонения; точки на графике несколько разбросаны, но статистическая картина очень убедительна, даже для коллоидума и биологических мембран). Был сделан вывод, что селективность определяется одной основной причиной — электростатическим силовым полем на фиксированном, отрицательно заряженном участке. Силикатные «участки» в стекле имеют относительно концентрированный заряд и высокое силовое поле, сравнимое с алюмосиликатными «участками», избыток отрицательного заряда которых снимается большим объемом.



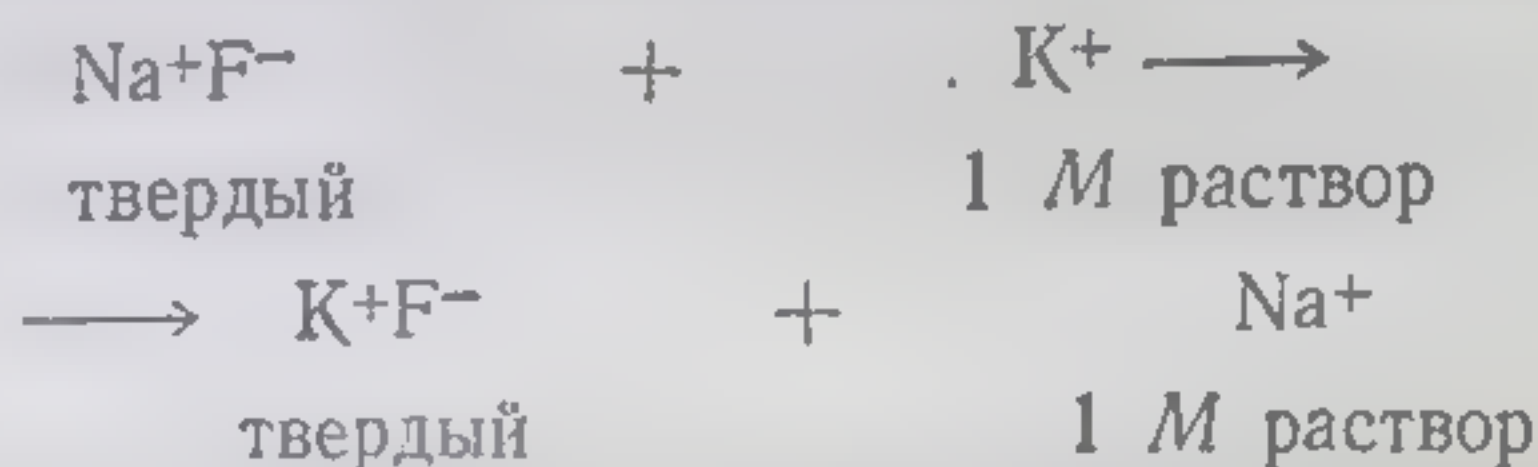
Силикатные «участки» можно сравнить с функциональными группами в ионообменных смолах:



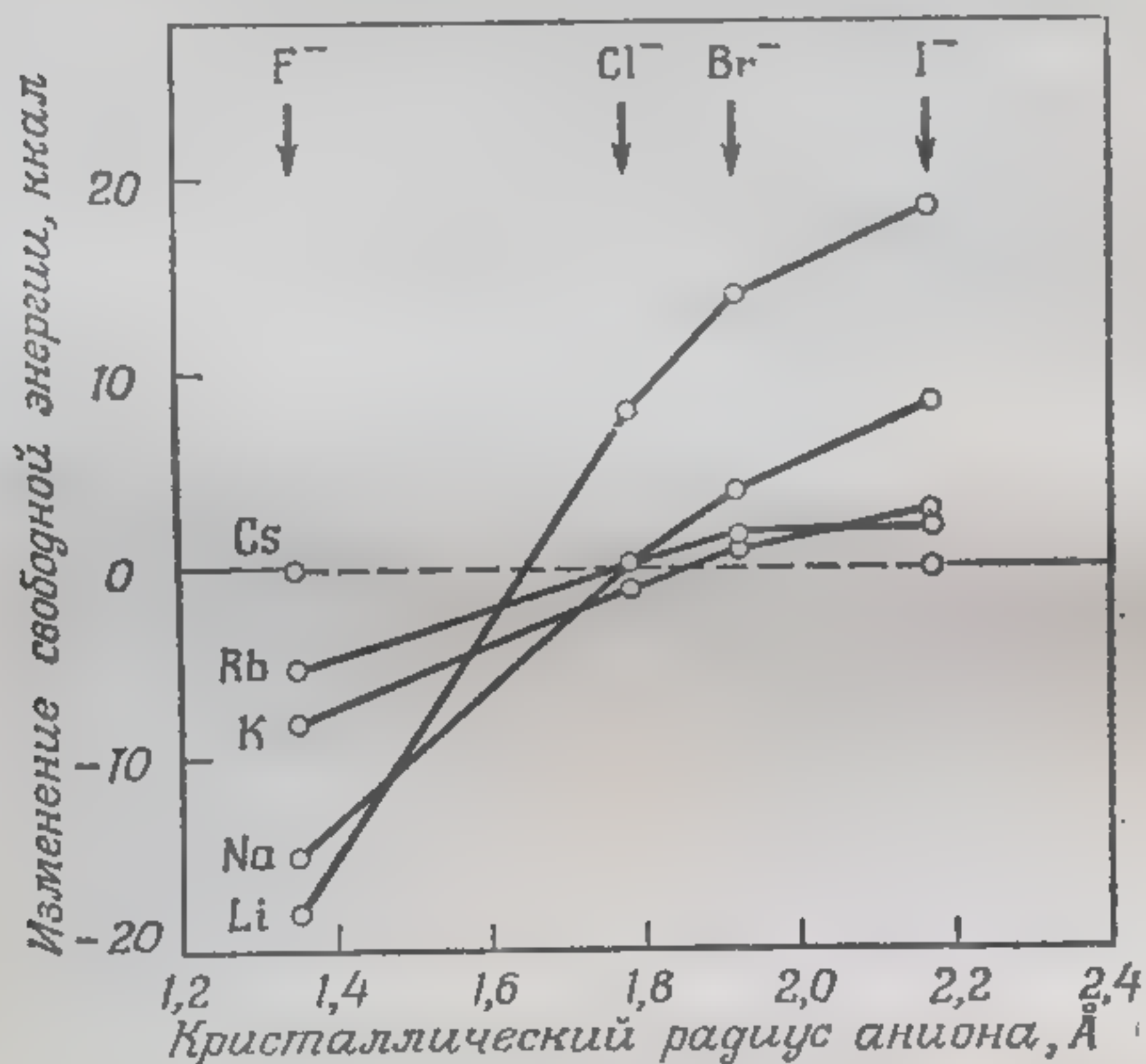
или с очень простыми галогенидными ионами:

F^- сравни с I^-
 сильное поле слабое поле

В качестве простейшей возможной модели ионообменных процессов можно использовать обмен ионов между водными растворами и твердым телом — кристаллом галогенидных солей.



Стандартная свободная энергия для подобной реакции может быть рассчитана из легкодоступных данных. Сумма рассчитанных



Р и с. 11. Стандартная свободная энергия для гипотетических реакций $\text{M}^+(\text{водн.}) + \text{CsX}(\text{тв.}) \rightarrow \text{Cs}^+(\text{водн.}) + \text{MX}(\text{тв.})$.

На абсциссе отложен преимущественно радиус анионов X^- . Если X^- — фторид-ион, то LiF — твердое вещество.

свободных энергий представлена на рис. 11 относительно цезия, т. е. ординаты отвечают ΔF° вначале для $\text{CsF}(\text{тв.}) + \text{M}^+(\text{водн.}) \rightarrow \text{MF}(\text{тв.}) + \text{Cs}^+(\text{водн.})$, затем для $\text{CsCl}(\text{тв.}) + \text{M}^+(\text{водн.})$ и т. д. Решетка фторида предпочитает среди других четырех катионов Li^+ ; решетка иодида Cs^+ , а в промежутке, если радиус аниона мог бы непрерывно изменяться вдоль прямых линий, показанных на рисунке, было бы точно одиннадцать различных рядов селективности, т. е. именно то, что Айзенман получил в своих стеклах.

Модель галогенидного кристалла для ионообменника очень проста, однако те же ряды селективности можно предсказать, если обменник подобен насыщенному раствору галогенидов.

Можно также рассчитать а priori энергии ассоциации катионов любого радиуса с различными сочетаниями отрицательно заряженных ионов и вновь прийти к тому же самому выводу, используя истинный кристаллический радиус положительных ионов. По существу обмен катионов щелочных металлов представляет электростатическую проблему: это — конкуренция между фиксированными зарядами и диполями воды. Фиксированные ионные участки с высоким силовым полем вырывают и оттягивают катионы от водных диполей. Самые маленькие катионы Li^+ притягиваются наиболее сильно. Фиксированные ионные участки с низким силовым полем проигрывают соревнование; самые маленькие катионы теперь притягиваются диполями воды, оставляя самый большой катион Cs^+ , который селективно связывается обменником. Чтобы применять эту теорию для количественных оценок, необходимо рассчитывать энергию и энтропию гидратации ионов, которые невозможно определить а priori. Однако их можно рассчитать из экспериментальных данных.

Теперь легко увидеть, почему найдены разные ряды селективности для различных типов органических обменников. Для обменников с сульфогруппами имеются лиотропные серии с наиболее сильно сорбируемым ионом Cs^+ ; для обменников с карбоксильными и фосфорнокислыми группами наблюдается другая последовательность: среди других ионов щелочных металлов предпочтительно поглощается Na^+ или Li^+ ; последовательность ионов зависит от степени нейтрализации, т. е. освобождения ионных мест. Для фосфорнокислых ионообменников селективность определяется тем, являются ли ионы одно- или двухзарядными.

Мы не рассматривали еще сродство однозарядных ионов Ag^+ и Tl^+ . В случае иона серебра (Ag^+) представляется, что некулоновские силы играют важную роль (поляризация иона Ag^+) в усилении сродства с обменником. Этот эффект объясняется, очевидно, большой энергией кристаллической решетки галогенидов серебра и устойчивостью комплексных галогенидов серебра.

Для двухзарядных ионов щелочноземельной группы наблюдается возрастание сродства с увеличением радиуса иона для сульфополистирольных обменников, как и предсказывает теория Айзенмана. При применении теории оказывается, что расположение анионных мест очень важно. Это — направление будущих исследований. Что касается двухзарядных ионов переходных и следующих за переходными металлов, которые сорбируются более сильно, чем можно было бы ожидать из величины их радиуса, то для них, по-видимому, играют важную роль неэлектростатические силы. Состояние сольватации подобных ионов зависит от силы анионного поля обменника (гл. 11).

Рассматривая ряд селективности анионов, можно сказать, что сорбция галогенидных и гидроксильных ионов сильнооснов-

ными анионообменниками отвечает предполагаемому порядку селективности, хотя величина коэффициента селективности значительно больше, чем предсказывает простая модель. Очевидно, играют роль некулоновские силы, имеющие значение для селективности даже слабо поперечносвязанных обменников [4]. Анионы нельзя просто рассматривать как жесткие шарики. Многие явления (двойной электрический слой, образование устойчивых металл-галогенидных комплексных ионов) подтверждают наличие деформации хлорид-, бромид- и особенно иодид-иона. Тем не менее деформация или поляризация ионов не объясняет, почему перхлорат-ионы сорбируются ионообменником сильнее, чем иодид-ион, а перманганат-ион сильнее хромат-иона [21, 22]. Вопрос анионной селективности специально обсуждался с привлечением кислородсодержащих анионов Cu и др. [23]. Авторы отмечают, что наиболее сильно сорбируются те анионы, которые являются наибольшими, имеют наименьший заряд и относятся к слабым основаниям. Таким образом, ClO_4^- поглощается более сильно, чем I^- или ClO_3^- , а MnO_4^- сильнее, чем $(\text{CH}_3)_3\text{CCOO}^-$. Эти различия объясняются взаимодействием ионов с водой вне смолы. Чем больше ион, тем он сильнее разрушает структуру воды, что увеличивает свободную энергию систем и делает их неустойчивыми. Ионы с высоким зарядом и основным характером будут компенсировать это разрушение, так как они притягивают диполи воды, в том числе за счет водородной связи и гидролиза.

Если ион очень большой, то он не может войти в поры решетки ионообменника. Но смоляной обменник не является жестким; поперечные связи углеводородной матрицы гибкие, и большие ионы могут проникнуть в смолу, если время контакта достаточно велико для диффузии. При рассмотрении «ситового» эффекта, возникающего для больших ионов смолы, необходимо быть очень внимательным, чтобы отличать равновесные факторы от кинетических.

Приведенное выше обсуждение теорий ионной селективности не является исчерпывающим; известны и другие подходы к обсуждаемой проблеме, среди которых особого внимания заслуживают ионоассоциативные модели, предложенные Паули [24] и Рисом и Харрисом [25].

По-видимому, будущие исследования позволят объяснить существование различных видов пустот внутри обменника с помощью различной степени расположения (organization) растворителей, тем более что неорганические обменники с их относительно ясно выраженной и жесткой структурой сами по себе требуют проведения подобных исследований. Очевидно, ионообменная селективность очень сложное явление.

Всестороннее рассмотрение ионообменной селективности в последнее время было проведено Райхенбергом [27].

В. III. Смолы и неводные растворители

Притяжение между ионообменниками и простыми неполяризованными ионами можно достаточно хорошо объяснить электростатическими законами и силой поля и пространственной структурой ионогенных групп обменника, которые определяют порядок селективности. Молекулярная сетка, или матрица, связывающая фиксированные ионы, играет второстепенную роль.

Для больших органических ионов это далеко не так. Смоляной обменник с полистирольной матрицей сильно сорбирует органические ионы с ароматическими кольцами. Особого внимания заслуживает сорбция бензиламмониевого катиона $C_6H_5CH_2NH_3^+$ сульфополистирольными смолами [28], а также поглощение толуолсульфонатных ионов $CH_3C_6H_4SO_3^-$ полистирольными анионообменниками. Катионы, подобные 1,10-фенантролину, сорбируются сульфополистирольными смолами так сильно, что практически их невозможно потом извлечь из смолы. Эти явления можно отнести к взаимодействию между π -электронами. При отсутствии ароматических колец в структуре смолы поглощение ароматических соединений более слабое.

При сравнении алифатических ионов, катионов аминов или анионов карбоксильных кислот с другими ионами считают, что сильнее сорбируются ионы с более длинной углеводородной цепочкой, приближающиеся по типу к сорбенту, хотя стерические препятствия не исключаются. Возможно, это объясняется отсутствием водной фазы или, если придерживаться точки зрения Чу и др. [23], растворяющим действием смолы; несмотря на это, при обмене лигандами (гл. 8) полистирольные основные смолы значительно лучшие «растворители» для длинноцепочечных аминов, чем карбоксильная (полиметакриловая) смола с алифатической матрицей. Наиболее четким доказательством «растворяющего» действия полистирольных ионообменных смол является их поведение в растворяющей и высаливающей хроматографии (гл. 9).

Другая область, где ионообменные смолы ведут себя подобно неводным растворителям, — сорбция металл-хлоридных комплексов из водных растворов соляной кислоты сильноосновными анионообменниками. Более подробно это будет обсуждаться в гл. 8. Железо(III) экстрагируется из 8—9 М раствора соляной кислоты сильноосновной полистирольной смолой с коэффициентом распределения 10^5 . Эту очень сильную сорбцию нельзя объяснить устойчивостью аниона $FeCl_4^-$, так как такой комплекс фактически очень неустойчив в воде. Как предполагали Дайамонд и др. [23], устойчивость этого аниона внутри смолы повышается вследствие отталкивания воды, но, по-видимому, скорее смола оказывала положительное растворяющее влияние, сравнимое с экстракцией

ионной пары $H^+FeCl_4^-$ простыми эфирами, кетонами, сложными эфирами и кислородсодержащими растворителями. Влияние концентрации соляной кислоты качественно одинаково в обоих процессах. Можно также отметить сильную сорбцию железа и других трехзарядных металлов сульфополистирольными катионообменниками при концентрации HCl , равной 6 М и выше. Химик-аналитик должен помнить об этом при извлечении железа(III) из подобных смол; в этом случае лучше применять 2 М кислоту, чем 6 М. Уитни и Даймонд [29] объясняют наблюдаемое явление потерей воды гидратированным катионом $Fe(OH_2)_6^{3+}$ при высоких концентрациях кислот; подобный процесс имеет место и в растворах $HClO_4$.

Г. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Г.1. Встряхивание

Измерить коэффициенты распределения и коэффициенты селективности в принципе очень легко. Взвешенное количество твердого ионообменника, содержащего известное количество обмениваемых ионов, помещают в колбу, прибавляют отмеренный объем раствора, содержащего известное количество другого обмениваемого иона, и встряхивают до достижения равновесия (в пределах экспериментальных ошибок измерения), затем отбирают аликвотную часть раствора и анализируют ее.

Необходимо внимательно относиться к следующим моментам.

Г.1.а. Исходное состояние обменника

Нельзя допускать изменения влажности обменника при взвешивании при серийных определениях. Нет необходимости точно знать влажность, так как известна обменная емкость. Если обменник в водородной форме, то количество ионов водорода определяется из отдельной навески методом потенциометрического титрования, который позволяет оценить присутствие любых слабокислотных групп в сильнокислотном обменнике. Если катионо- и анионообменники содержат слабокислотные (слабоосновные) группы наряду с сильнокислотными (сильноосновными), то часть водородных или гидроксильных ионов будет оставаться в обменнике, за исключением сильнощелочных и сильнокислотных сред; распределение ионов для этих смол будет зависеть от величины pH .

Г.1.б. Установление равновесия

Необходимо провести хотя бы один кинетический опыт, в котором аликвотные доли раствора, контактируемого со смолой, отбирают для анализа через разные промежутки времени. Это

дает возможность определить время установления равновесия. Как правило, для сильнокислотных (сильноосновных) обменников после одного или двух часов встряхивания не наблюдается каких-либо изменений в растворе. Однако для слабокислотных (слабоосновных) и хелатных смол, а также для многих неорганических ионообменников равновесие устанавливается значительно медленнее (гл. 4). Истинно монофункциональный обменник встречается редко, и если имеется хотя бы малое количество медленно реагирующих групп, то заключительный этап установления равновесия (последние несколько процентов) протекает совсем медленно. Целесообразно оценивать равновесие, приближаясь к нему с двух сторон. Для этого в колбу после установления «равновесия» добавляют некоторое количество ионов, которые вытеснялись из обменника, смесь встряхивают и вновь измеряют равновесное распределение. Например, если была добавлена соль металла к смоле в водородной форме, то после отбора пробы для анализа прибавляют некоторое количество кислоты и доводят систему до равновесия, вытесняя металл из смолы. Коэффициент селективности, определенный после достижения равновесия, согласуется с коэффициентом селективности, полученным при прямой реакции смолы с солью металла.

Г.І.в. Температура

Температура незначительно влияет на ионообменное равновесие, если только в реакции обмена не принимают участие комплексные ионы. Колебание температуры в пределах от 1 до 2 °C вполне допустимо.

Г.І.г. Разделение фаз

Ионообменник и контактируемый раствор легко разделяются, и раствор для анализа можно отобрать без захвата частиц смолы. Чтобы не допустить попадания тонкосuspendированных частиц, достаточно в кончик пипетки поместить фильтр из стекловолокна или отцентрифугировать раствор.

При необходимости анализировать смолу (а это всегда желательно) фазы разделить труднее. Часто невозможны простое фильтрование и промывка водой, так как промывание сдвигает равновесие при обмене ионов разного заряда. Можно рекомендовать следующий способ: раствор по возможности удаляют из смолы с помощью вакуумного фильтра, затем взвешивают смолу с фильтром и фильтр, по влажности смолы находят вес оставшегося раствора и определяют количество ионов в оставшемся в смоле растворе. В результате известно количество воды и элек-

тролита, удержанного смолой. Если равновесный раствор [был достаточно разбавлен, то поправка на содержание иона в удержанном электролите незначительна.

Г.1.д. Доннановское поглощение

При контактировании воздушносухой смолы с раствором в первый момент она поглощает воду и набухает. Если используют разбавленный раствор, то количество соли, входящее в смолу, очень мало, и концентрация раствора электролита возрастает при смешивании смолы и раствора. При этом увеличение концентрации в растворе зависит от отношения объемов смолы и раствора.

Г.1.е. Ошибки анализа

Для измерения концентрации только одного компонента и только в растворе можно использовать радиоактивные изотопы. Другие равновесные концентрации находят по разности. Метод можно считать удовлетворительным при низкой концентрации измеряемого компонента. При высокой концентрации измеряемого компонента, особенно при обмене однозарядных ионов на двухзарядные, этот метод может дать большую ошибку, так как концентрация однозарядных ионов, определяемая по разности, при расчете коэффициента селективности возводится в квадрат. В этом случае необходимо измерять концентрацию обоих компонентов.

Г.11. Методы радиоактивного ■ концентрационного импульсов

Эти методы измерения коэффициентов селективности были предложены Гельферихом и Петерсоном [30]. Они зависят от измерений объемов растворов, пропущенных через хроматографические колонки (детальное обсуждение см. в гл. 6). Чтобы предсказать объемы хроматографических элюатов, используют данные ионообменного равновесия.

Методы импульсов обратимы и позволяют вычислять равновесные данные исходя из элюционных объемов элюатов. Преимущество этих методов состоит в том, что нет необходимости проверять установление равновесия и возможна автоматическая регистрация.

Метод радиоактивного импульса позволяет определить распределительное отношение D (разд. А.11); по этому методу можно оценить зависимость скорости изменения D от отношения обмениваемых ионов. Оба метода дополняют друг друга.

1. Gamaliel
2. 71, 16
3. Harned
4. ons, 3rd
5. Gaines G
6. Boyd G.
7. Reichenb
8. Boyd G.
9. Argersing
10. 53, 404
11. Cruicksh
12. 54, 174
13. Myers C
14. McKay
15. Gregor H
16. 266 (195
17. Marshall
18. Ti-Tien
19. Bonner C
20. J. Chem
21. Walton
22. 65, 1477
23. Fritz J.
24. Rosset R
25. Van der
26. (1962).
27. Eisenm
28. Advanc
29. Reilley
30. Doremus
31. Aveston
32. Gregor H
33. Chu B
34. (1962).
35. Pauley
36. Rice S.
37. Sherry
38. ibid.,
39. Pajken
40. «Map»
41. Watkin
42. Whitne
43. Helfferi

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gamalinda I., Schloemer L. A., Sherry H. S., Walton H. F., J. Phys. Chem. 71, 1622 (1967).
2. Harned H. S., Owen B. B., The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, 3rd ed., Reinhold, New York, 1958, p. 600.
3. Gaines G. L., Thomas H. C., J. Chem. Phys., 21, 714 (1953).
4. Boyd G. E., Lindenbaum S., Myers G. E., J. Phys. Chem., 65, 577 (1961).
5. Reichenberg D., McCauley D. J., J. Chem. Soc., 1955, 2741.
6. Boyd G. E., Vaslow F., Lindenbaum S., J. Phys. Chem., 71, 2216 (1967).
7. Argersinger W. J., Davidson A. W., Bonner O. D., Trans. Kansas Acad. Sci., 53, 404 (1950).
8. Cruickshank E. H., Meares P., Trans. Faraday Soc., 53, 1289, 1299 (1957); 54, 174 (1958).
9. Myers G. E., Boyd G. E. J. Phys. Chem., 60, 521 (1956).
10. McKay H. A. C., Trans. Faraday Soc., 49, 237 (1953).
11. Gregor H. P., Hamilton M. J., Oza R. J., Bernstein F., J. Phys. Chem., 60, 266 (1956).
12. Marshall C. E., Garcia G., J. Phys. Chem., 63, 1663 (1959).
13. Ti-Tien H., J. Phys. Chem., 68, 1021 (1964).
14. Bonner O. D., Smith L. L., J. Phys. Chem., 61, 326 (1957); Walton H. F., J. Chem. Educ., 42, 111 (1965).
15. Walton H. F., Jordan D. E., Samedy S. R., McKay W. N., J. Phys. Chem., 65, 1477 (1961).
16. Fritz J. S., Karraker S. K., Anal. Chem., 31, 921 (1959).
17. Rosset R., Bull. Soc. Chim. France, 1964, 1845; 1966, 59.
18. Van der Reyden A. Y., Van Lingen R. L. M., Z. Anal. Chem., 187, 241 (1962).
19. Eisenman G., The electrochemistry of cation—sensitive glass electrodes, in Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation Vol. 4 (ed. by C.N. Reilley) Wiley—Interscience, New York, 1965.
20. Doremus R. H., J. Phys. Chem., 68, 2212 (1964).
21. Aveston J., Everest D. A., Wells R. A., J. Chem. Soc., 1958, 231.
22. Gregor H. P., Belle J., Marcus R. A., J. Am. Chem. Soc., 77, 1713 (1955).
23. Chu B., Whitney D. C., Diamond R. M., J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 1405 (1962).
24. Pauley J. L., J. Am. Chem. Soc., 76, 1422 (1954).
25. Rice S. A., Harris F. E., Z. Phys. Chem., N.F., 8, 207 (1956).
26. Sherry H. S., J. Phys. Chem., 70, 1158 (1966); Sherry H. S., Walton H. F., *ibid.*, 71, 1457 (1967).
27. Райхенберг Д., Ионный обмен, гл. 3, под ред. Я. Маринского, изд-во, «Мир», М., 1968.
28. Watkins S. R., Walton H. F., Anal. Chem. Acta., 24, 334 (1961).
29. Whitney D. C., Diamond R. M., J. Phys. Chem., 68, 1886 (1964).
30. Helfferich F., Peterson D. L., Science, 142, 661 (1963).

КИНЕТИКА ИОНООБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ

А. СКОРОСТЬОПРЕДЕЛЯЮЩАЯ СТАДИЯ

Ионообменный процесс, который обычно описывается простым уравнением реакции, например



в действительности осуществляется в пять стадий [1]:

1. Ион натрия должен достичь поверхности зерна смолы. Этому способствует перемешивание раствора или пропускание через ионообменную колонку. Но как бы эффективно ни было перемешивание, зерно смолы всегда окружено неподвижной пленкой раствора; по крайней мере, система ведет себя так, как если бы подобная пленка существовала. Для того чтобы произошел обмен, ион натрия должен продиффундировать через эту пленку. Толщина пленки в зависимости от скорости перемешивания составляет 10^{-3} или 10^{-2} см. При быстром перемешивании образуются более тонкие пленки.

2. После этого ионообменный процесс развивается в короткое время, ионы лития покидают обменные группы у поверхности смолы. Поэтому ион натрия должен диффундировать через смолу к обменным группам.

3. Собственно химический обмен.

4. Освобожденный ион лития выходит к поверхности зерна смолы.

5. С поверхности зерна ион лития через стационарную пленку диффундирует в раствор.

Согласно принципу электронейтральности, необходимо, чтобы стадии 1 и 5 проходили одновременно и с равной скоростью, т. е. каждому иону натрия, который диффундирует через стационарную пленку по направлению к зерну смолы, должен соответствовать ион лития, диффундирующий в противоположном направлении. Диффузия ионов натрия и лития внутри смолы также должна происходить с равными скоростями в противоположных направлениях. Таким образом, в действительности процесс сводится к трем стадиям: диффузия через пленку, диффузия в зерне и химический обмен. Наиболее медленная из них определяет общую скорость обмена.

Скоростьюопределяющая стадия зависит главным образом от концентрации внешнего раствора. При обычных условиях, т. е. при умеренном перемешивании ■ для средне и сильно набухающей смолы, диффузия через пленку является медленной стадией для растворов с концентрацией 0,01 н. или ниже [1]. При концентрации раствора 0,1 н. самая медленная стадия — это диффузия в зерне. В настоящее время нет достаточно убедительного примера ионообменного процесса, ■ котором скорость обмена определяется химической реакцией. Единственное сообщение [2] не подтвердилось более поздней работой [2a].

Б. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Б.1. Метод тонкого слоя

Тонкий слой смолы, обычно тоньше 1 см, помещают в небольшую колонку на фильтр из пористого стекла или на платиновую сетку [1]. При этом важно использовать частицы одинакового размера. Через колонку пропускают с большой скоростью раствор обмениваемого иона. Через определенный промежуток времени смолу промывают водой и анализируют. В этих условиях состав пропускаемого раствора остается постоянным.

Если скорость обмена определяется диффузией в зерне, то уравнение для скорости достаточно сложно:

$$F = \frac{Q_t}{Q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-\bar{D}\pi^2 n^2 t}{r^2}\right), \quad (16)$$

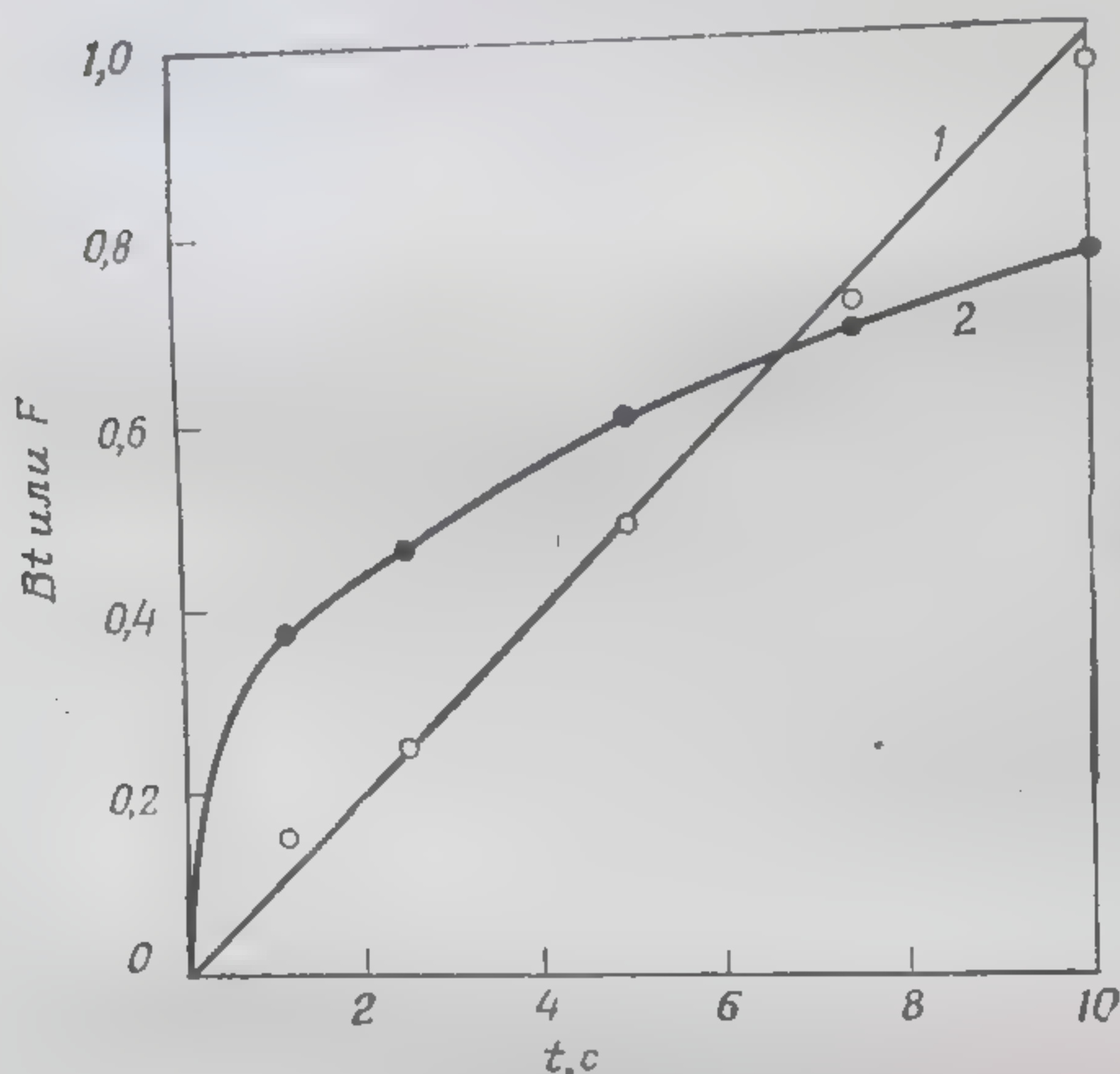
где Q_t — степень насыщения смолы через t секунд, Q_∞ — степень насыщения смолы через бесконечно большое время, F — отношение Q_t/Q_∞ , n — ряд целых чисел 1, 2, 3, 4, ..., \bar{D} — коэффициент внутренней диффузии ($\text{см}^2/\text{с}$) и r — радиус зерен смолы (см). Если B определяется как

$$B = \bar{D}\pi^2/r^2, \quad (17)$$

$$F = 1 - \frac{6}{\pi} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Bt n^2). \quad (18)$$

Таким образом, отношение F может быть рассчитано для любого значения Bt ; в литературе [1, 3] приводятся таблицы значений F как функции Bt . На основе экспериментально определенных значений F по таблицам находят величины Bt и строят зависимость Bt от t . Для любого данного ионообменного процесса \bar{D} , r и, следовательно, B практически постоянны. Поэтому линейная зависимость Bt от t служит доказательством того, что медленной стадией является диффузия внутри смолы.

На рис. 12 показана зависимость Bt от t для обмена ^{24}NaR с $^{23}\text{Na}^+$ при 30°C и концентрации исходного электролита 0,11 н. Смола содержит сульфо- и фенольные группы. Наблюдаемая линейная зависимость подтверждает, что диффузия в зерне — самая медленная стадия. Наклон кривой равен B и имеет величину 0,0972. Подставив величину B и значение среднего радиуса (0,0178) в уравнение (17), находим $\bar{D} = 3,1 \cdot 10^{-6}$.



Р и с. 12. Зависимость Bt (1) и F (2) от времени t для ионообменных реакций, для которых скоростью определяющей стадией является диффузия в зерне (метод тонкого слоя) [1].

Концентрация раствора 0,11 М.

Коэффициент диффузии иона натрия в водном растворе [4] при 30°C равен $15 \cdot 10^{-6}$. Такая большая разница в величинах объясняется тем, что диффузии иона натрия через смолу препятствует углеводородный скелет смолы и электростатическое взаимодействие между ионом натрия и сульфогруппой.

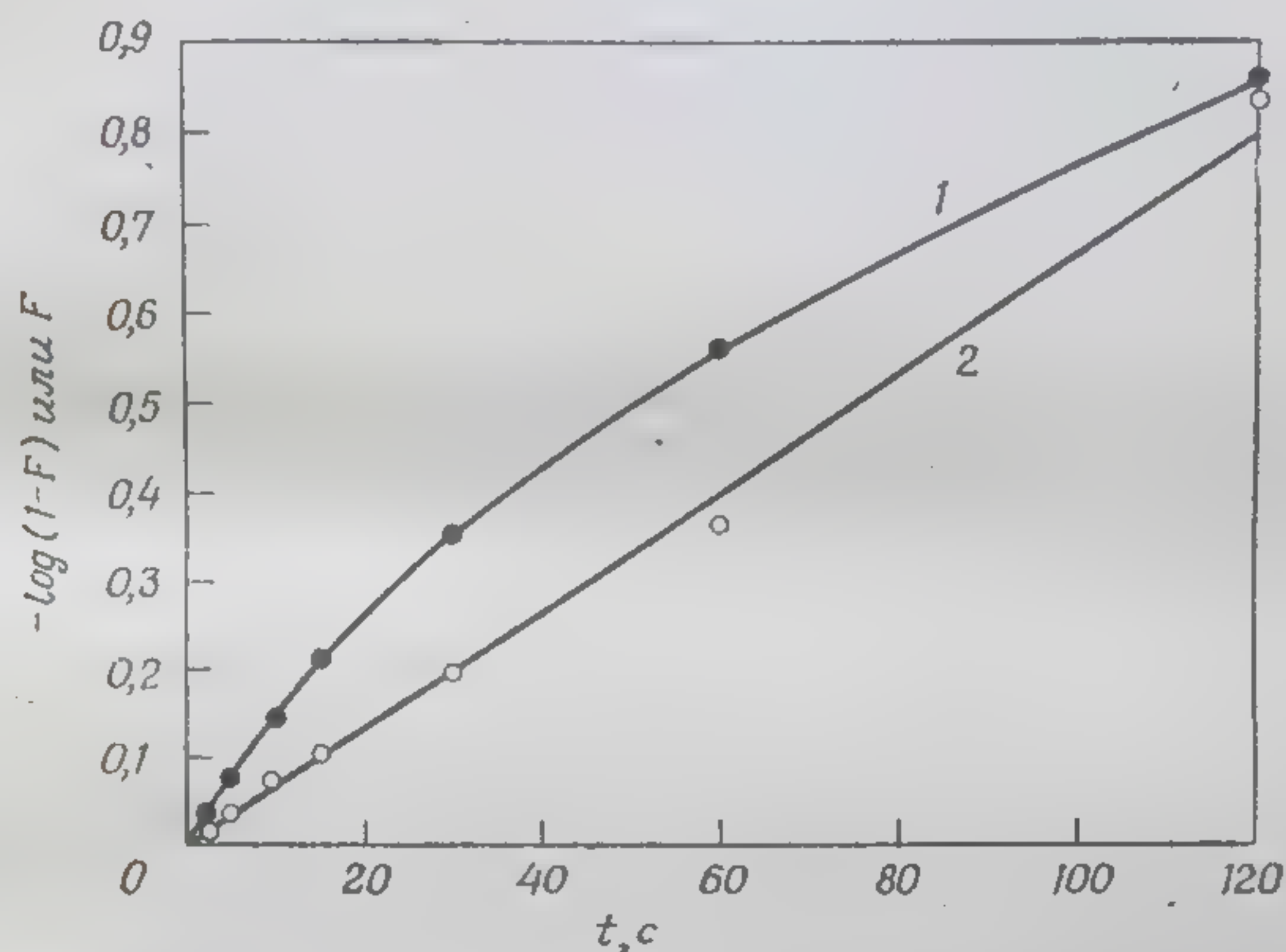
Уравнение скорости [1] для обмена, характеризуемого пленочной диффузией, в тонкослойном методе записывается следующим образом:

$$1 - F = \exp \left(- \frac{3Dt}{rx\Delta r} \right), \quad (19)$$

где D — коэффициент диффузии в пленке, x — отношение равновесной концентрации обмениваемого иона в смоле (в начале процесса ион находится в растворе) к концентрации того же самого иона в растворе, а Δr — толщина пленки. Зависимость $-\log(1-F)$ от t должна быть линейной. Наклон прямой равен $3D/2,30rx\Delta r$.

На рис. 13 приведена зависимость $-\log(1-F)$ от t для обмена [1], аналогичного обмену, показанному на рис. 12; отличие состоит только в концентрации исходного раствора, которая в

данном случае равна 0,001 М. В пределах экспериментальной ошибки точки ложатся на прямую линию, подтверждая тем самым, что медленной стадией процесса была пленочная диффузия.



Р и с. 13. Зависимость $-\log(1-F)$ (1) и F (2) от времени t для ионообменных реакций, для которых скоростьопределяющей стадией является пленочная диффузия (метод тонкого слоя) [1]:

Концентрация раствора 0,001 М.

Б.И. Метод ограниченного обмена (кинетика в статике)

Известное количество смолы (q_0 , мг-экв) быстро добавляют к раствору, содержащему электролит в количестве, точно эквивалентном добавленной смоле. Смесь перемешивают и затем быстро отделяют смолу от раствора [5]. Последующий анализ смолы или раствора позволяет получить исходные данные для расчета степени обмена.

Уравнение обмена, характеризуемого диффузией в зерне, запишется следующим образом:

$$F = \frac{6Q_0}{r(Q_0 - Q_\infty)} \sqrt{\frac{\bar{D}t}{\pi}}. \quad (20)$$

Если зависимость F от \sqrt{t} линейна, то при данных условиях коэффициент диффузии \bar{D} можно рассчитать по наклону прямой.

Если обмен определяется пленочной диффузией, то, как и в методе тонкого слоя, наблюдается линейная зависимость $-\log(1-F)$ от t .

Б.ІІІ. Индикаторный метод

Хейл и Райхенберг [6, 3] изучали обмен между сульфосмоллой в водородной форме и ионом натрия следующим образом. Для эксперимента они готовили раствор, содержащий небольшое известное количество гидроокиси натрия, значительно большее известное количество хлористого натрия и немного индикатора бромкрезолового зеленого. К этому раствору добавляли точную

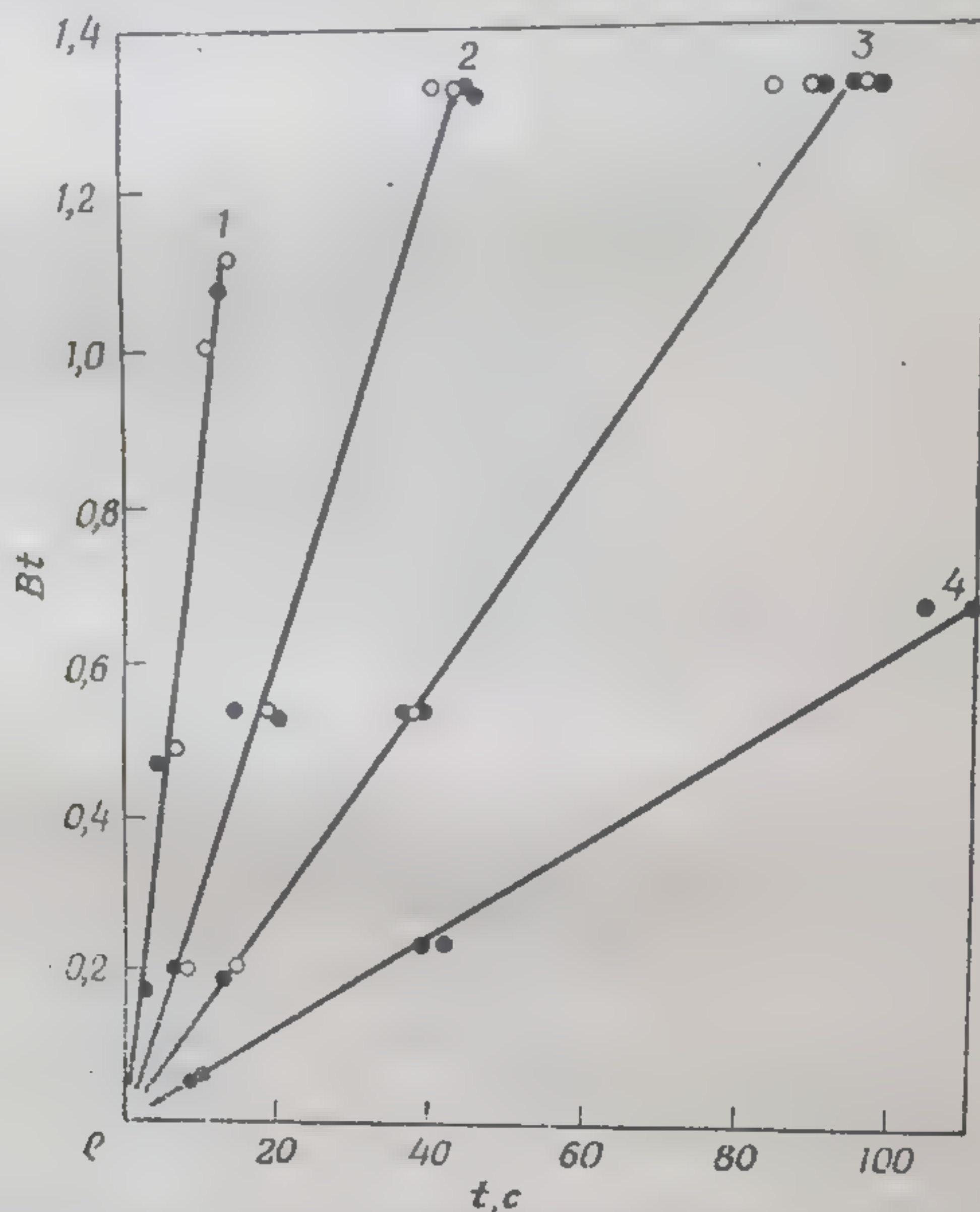


Рис. 14. Зависимость Bt от времени t для реакции обмена между натрием и водородом на сульфополистирольных смолах.
○ 0,91 M раствор Na^+ ; ● 1,82 M раствор Na^+ (табл. 14)

навеску смолы в H^+ -форме и перемешивали. Количество добавленной смолы (мг-экв) всегда превышало количество гидроокиси натрия, но было меньше (обычно значительно меньше) количества хлористого натрия в исходном растворе. При обмене за точку равновесия принимали точку, в которой добавленный индикатор мгновенно менял свой цвет, т. е. количество выделившегося иона водорода было эквивалентно количеству взятой гидроокиси натрия. В этот момент отмечали время, прошедшее от начала опыта. Авторы проводили целую серию подобных экспериментов с оди-

наковыми количеством исходного иона натрия и смолы и объемом раствора, но с разным количеством гидроокиси натрия.

Для выполнения этого метода требуется менее сложная аппаратура, чем для двух вышеописанных методов. С другой стороны, метод ограничивается реакциями, для которых существует подходящий индикатор.

Если при использовании этого метода хлористый натрий берется в большом избытке по отношению к смоле (как это обычно имеет место), то смола после достижения равновесия практически полностью переходит в натриевую форму. Тогда Q_{∞} — количество функциональных групп в смоле, а Q_t — количество исходной щелочи. При большом избытке натрия уравнение скорости записывается так же, как в методе тонкого слоя.

При применении уравнения (17) к обмену между ионами водорода и натрия возникает вопрос: чему отвечает коэффициент диффузии \bar{D} в смоле — диффузии иона натрия или иона водорода? Фактически во всех обменных реакциях, за исключением обмена между двумя изотопами одного и того же элемента, \bar{D} является коэффициентом внутренней диффузии и его значение — это нечто промежуточное между величинами \bar{D} для двух рассматриваемых ионов.

Зависимость Vt от t для обмена между смолой в H^+ -форме и достаточно концентрированными растворами иона натрия линейна в пределах экспериментальной ошибки (рис. 14). Это подтверждает, что скоростьюопределяющей стадией является диффузия в зерне и что V (а следовательно, \bar{D} и r) постоянно для любых данных условий. Тем не менее доказано теоретически [7, 8] и экспериментально [9, 10], что \bar{D} зависит от состава смолы и, следовательно, может заметно изменяться при увеличении степени обмена в любых данных условиях. Если обменивающиеся ионы имеют различные коэффициенты диффузии, то внутри зерна смолы возникает градиент электрического потенциала, который влияет на скорость диффузии обоих ионов.

В. УСЛОВИЯ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ ОБМЕНА

В.1. Размер частиц

Наименьший размер частиц благоприятствует быстрому обмену независимо от того, какой метод используется для изучения скорости процесса и какая стадия является медленной — пленочная диффузия или диффузия в зерне. Если скорость определяется пленочной диффузией, то маленькие частицы взаимодействуют более быстро, так как обладают большей удельной поверхностью и, следовательно, большей диффузией в единицу времени на еди-

ницу количества смолы. Если более медленной стадией является диффузия в зерне, то более мелкие частицы смолы реагируют более быстро потому, что обменивающиеся ионы имеют более короткий средний путь диффузии.

Из сравнения уравнений (16) и (19) вытекает, что размер частиц более важен в том случае, когда скорость процесса определяется диффузией в зерне, а не пленочной диффузией, так как размер частиц r входит в эти уравнения в квадрате и в первой степени соответственно.

Прямые 3 и 4 на рис. 14 и соответствующие данные в табл. 14 иллюстрируют влияние размера частиц. Скорость обмена (пропорциональна наклону прямой B) больше для частиц меньшего размера, но величина \bar{D} , рассчитанная из уравнения (17), одинакова в пределах экспериментальной ошибки для частиц обоих размеров (табл. 14).

Таблица 14

Кинетические данные, полученные с помощью индикаторного метода на сульфополистирольном обменнике для обмена $HR + Na^+ \longrightarrow NaR + H^+$

Номер кривой на рис. 14	Содержание ДВБ, %	r , см	Температура, °C	B	$\bar{D} \cdot 10^6$	Время ^{а)} полуобмена, сек
1	5	0,0272	25	0,082	6,1	3,7
2	17	0,0273	50	0,29	2,2	10,4
3	17	0,0273	25	0,0143	1,08	21,0
4	17	0,0446	25	0,0016	1,23	49,0

а) Время, требуемое для превращения половины смолы из водородной в натриевую форму.

В.II. Коэффициент внутренней диффузии

Коэффициент внутренней диффузии в зерне \bar{D} влияет на скорость обмена при условии, что концентрация исходного раствора достаточно велика и медленной стадией процесса является диффузия внутри смолы. Коэффициент диффузии зависит от следующих факторов.

В.II.a. Набухаемость смолы

Прямые 1 и 3 на рис. 14 соответствуют экспериментам, проведенным по существу в идентичных условиях, за исключением содержания ДВБ в полистирольной смоле. Смола с 5% попереч-

ных связей набухает значительно больше, чем смола с 17% связей, и величина \bar{D} для нее почти в 6 раз больше, а следовательно, и скорость обмена почти в 6 раз выше.

Ионообменные реакции в неводной среде, особенно в неполярных растворителях, протекают очень медленно, со скоростью, составляющей лишь 0,001 скорости реакции в воде. С точки зрения одних исследователей последнее объясняется незначительной набухаемостью смолы в неводных растворах. Ряд исследователей считает, что в неводных средах смолы меньше диссоциируют, т. е. большая доля обмениваемых ионов образует с ионогенными группами матрицы ионную пару и не в состоянии диффундировать. Слабокислотные смолы в водородной форме и слабоосновные смолы в гидроксильной форме набухают незначительно, и обменные реакции на этих смолах осуществляются очень медленно [10a].

В. II. б. Температура

Прямые 2 и 3 на рис. 14 иллюстрируют влияние температуры. С повышением температуры от 25 до 50 °C коэффициент диффузии, а следовательно, и скорость обмена возрастают в 2 раза.

В. II. в. Природа обменивающихся ионов

Важное значение имеют две характеристики обменивающихся ионов — заряд и радиус гидратированного иона. Диффундирующие ионы подвергаются действию кулоновских сил фиксированных ионов смолы. Ион большего заряда удерживается сильнее. Это иллюстрируется данными по коэффициентам самодиффузии [11] (определенным с помощью радиоактивных индикаторов) ионов натрия, цинка и иттрия при 25 °C в сульфополистирольной смоле с 10% ДВБ; величины соответственно равны $2,76 \cdot 10^{-7}$; $2,89 \cdot 10^{-8}$ и $3,18 \cdot 10^{-9}$.

Радиус иона также имеет значение. Большим ионам значительно труднее диффундировать через поперечносвязанные углеводородные цепи смоляной матрицы, чем малым. В табл. 15 при-

Таблица 15

Коэффициент внутренней диффузии

Катион	$\bar{D} \cdot 10^9$	Катион	$\bar{D} \cdot 10^9$
NMe_4^+	24	$\text{PhNMe}_2\text{Et}^+$	1
NEt_4^+	5	$\text{PhNMe}_2\text{CH}_2\text{Ph}^+$	0,06
$\text{NMe}_3\text{-Amyl}_2^+$	3		

ведены коэффициенты внутренней диффузии [5] указанных ионов, обмениваемых на ион аммония в сульфофенольной смоле. Эти ионы, замещаемые аммонием, по существу негидратированы в водном растворе.

В.III. Коэффициент диффузии в пленке

Коэффициент диффузии в пленке влияет на скорость обмена только при низких концентрациях. Величины некоторых из этих коэффициентов диффузии приведены в табл. 16 [4]. Сравнение

Таблица 16

Коэффициенты диффузии в водном растворе

Катион	$\bar{D} \cdot 10^6$	Анион	$\bar{D} \cdot 10^6$
H ⁺	93,4	OH ⁻	52,3
Cs ⁺	21,1	Cl ⁻	20,3
Tl ⁺	20,0	NO ₃ ⁻	19,2
K ⁺	19,8	BrO ₃ ⁻	14,4
Na ⁺	13,5	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻ , IO ₃ ⁻	10,9
Li ⁺	10,4	SO ₄ ²⁻	10,8
Pb ²⁺	9,8	CrO ₄ ²⁻	10,7
Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺	7,2	Fe(CN) ₆ ³⁻	8,9
Ni ²⁺	6,9	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	7,4

коэффициентов для ионов цезия, калия, натрия и лития дает представление о влиянии радиуса гидратированного иона, но это влияние на коэффициент диффузии в пленке значительно меньше, чем на коэффициент диффузии в зерне. Заряд иона имеет только второстепенное значение.

При повышении температуры на 1 °C коэффициент диффузии в пленке увеличивается приблизительно на 2%. Влияние температуры значительно меньше, чем в случае диффузии в зерне.

В.IV. Перемешивание

Согласно уравнению (19) скорость обмена для пленочной диффузии возрастает при уменьшении толщины пленки, которая зависит от эффективности перемешивания смеси. В методах ограниченного обмена и индикаторном растворе перемешиваются. В методе тонкого слоя перемешивание заменяется пропусканием

раствора между частицами смолы. С увеличением скорости перемешивания скорость обмена увеличивается до определенного предела, выше которого дальнейшее увеличение скорости перемешивания не влияет на скорость обмена. Это иллюстрируется данными табл. 17 [5] по обмену между смолой в аммониевой форме и ионом натрия при условиях, когда медленной стадией является диффузия в пленке.

Очевидно, что любая система, в которой обмен определяется внутренней диффузией, может быть сведена к системе, определяемой пленочной диффузией, уменьшением скорости перемешивания.

В.В. Концентрация раствора

При обмене между смолой и 0,001 н. раствором скоростью-определяющей стадией обычно является пленочная диффузия. При увеличении концентрации в кинетических экспериментах, когда остальные условия сохраняются неизменными, скорость обмена возрастает линейно с концентрацией. При концентрации раствора выше 0,01 н. зависимость скорости обмена от концентрации нелинейна. В этой области скорость процесса определяется как пленочной диффузией, так и диффузией внутри зерна.

При непрерывном увеличении концентрации скорость обмена достигает предела: это область, где скоростью-определяющей стадией является диффузия в зерне. Как следует из данных рис. 14, в пределах экспериментальной ошибки скорость обмена одна и та же в 0,91 и 1,82 М растворах иона натрия.

Описанное явление можно сравнить с электрической цепью, состоящей из последовательно соединенных источника э. д. с., амперметра, постоянного сопротивления и переменного сопротивления. Если проводимость переменного сопротивления значительно меньше проводимости постоянного сопротивления, то ток прямо пропорционален переменному сопротивлению. Если проводимость переменного сопротивления приближается к проводимости постоянного сопротивления, то пропорциональности не наблюдается. Если переменное сопротивление значительно меньше постоянного, то ток остается неизменным, несмотря на изменение переменного сопротивления.

Таблица 17

Влияние перемешивания на скорость обмена

Скорость перемешивания, об/мин	Время полуобмена, мин
470	5,9
660	3,8
750	2,9
860	1,2
990	1,0
1100	1,0

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boyd G. E., Adamson A. W., Myers L. S., Jr.*, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2836 (1947).
2. *Turse R., Rieman W.*, J. Phys. Chem., **65**, 1821 (1961).
- 2a. *Varon A., Rieman W.*, J. Phys. Chem., **68**, 2716 (1964).
3. *Reichenberg D.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 589 (1953).
4. *Kolthoff I. M., Lingane J. J.*, Polarography, 2nd ed., vol. 1, Interscience, London, 1952, p. 52.
5. *Kressman T. R. E., Kitchener J. A.*, Discussions Faraday Soc., **7**, 90 (1949).
6. *Hale D. K., Reichenberg D.*, Discussions Faraday Soc., **7**, 79 (1949).
7. *Helfferich F., Plesset M. S.*, J. Chem. Phys., **28**, 418 (1958).
8. *Plesset M. S., Helfferich F., Franklin J. N.*, J. Chem. Phys., **29**, 1064 (1958).
9. *Helfferich F.*, J. Phys. Chem., **66**, 39 (1962).
10. *Helfferich F.*, J. Phys. Chem., **67**, 1157 (1963).
- 10a. *Conway D. E., Green T. H. G., Reichenberg D.*, Trans. Faraday Soc., **50**, 511 (1954).
11. *Soldano B. A.*, Ann N.Y. Acad. Sci., **57**, 116 (1953).

Наст
раздел
тической
няются
хромато
просты,
ний. В с
которые
графия
вить их.
излагаем
хромато
Рингс
статичес
ионов,
циент се
торые п
венным.

А.
Коли
и навесок
в настоя
турных се
суженную
ристого ст
который н
Налич
потока жи
дух не по
опускаться
нем конце
находился
и

ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОГО ОБМЕНА

Настоящая глава посвящена относительно простым способам разделения и различному применению ионного обмена в аналитической химии. Для большинства способов разделения применяются колонки, и поэтому их можно классифицировать как хроматографические. Однако приводимые в главе методы так просты, что могут быть выполнены без многократных повторений. В следующих пяти главах обсуждаются способы разделения, которые требуют многочисленных повторений, и поэтому хроматография является единственным методом, позволяющим осуществить их. Для удобства относительно простые способы разделения, излагаемые в этой главе, произвольно классифицируются как нехроматографические.

Рингборн [1] рассматривает семь точных способов разделения статическим методом. В каждом случае он устанавливает число ионов, которое нужно разделить, количество смолы и коэффициент селективности, а также приводит подробные расчеты, которые позволяют оценить, является ли разделение количественным.

А. ПРИГОТОВЛЕНИЕ, ХРАНЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОНООБМЕННЫХ КОЛОНОК

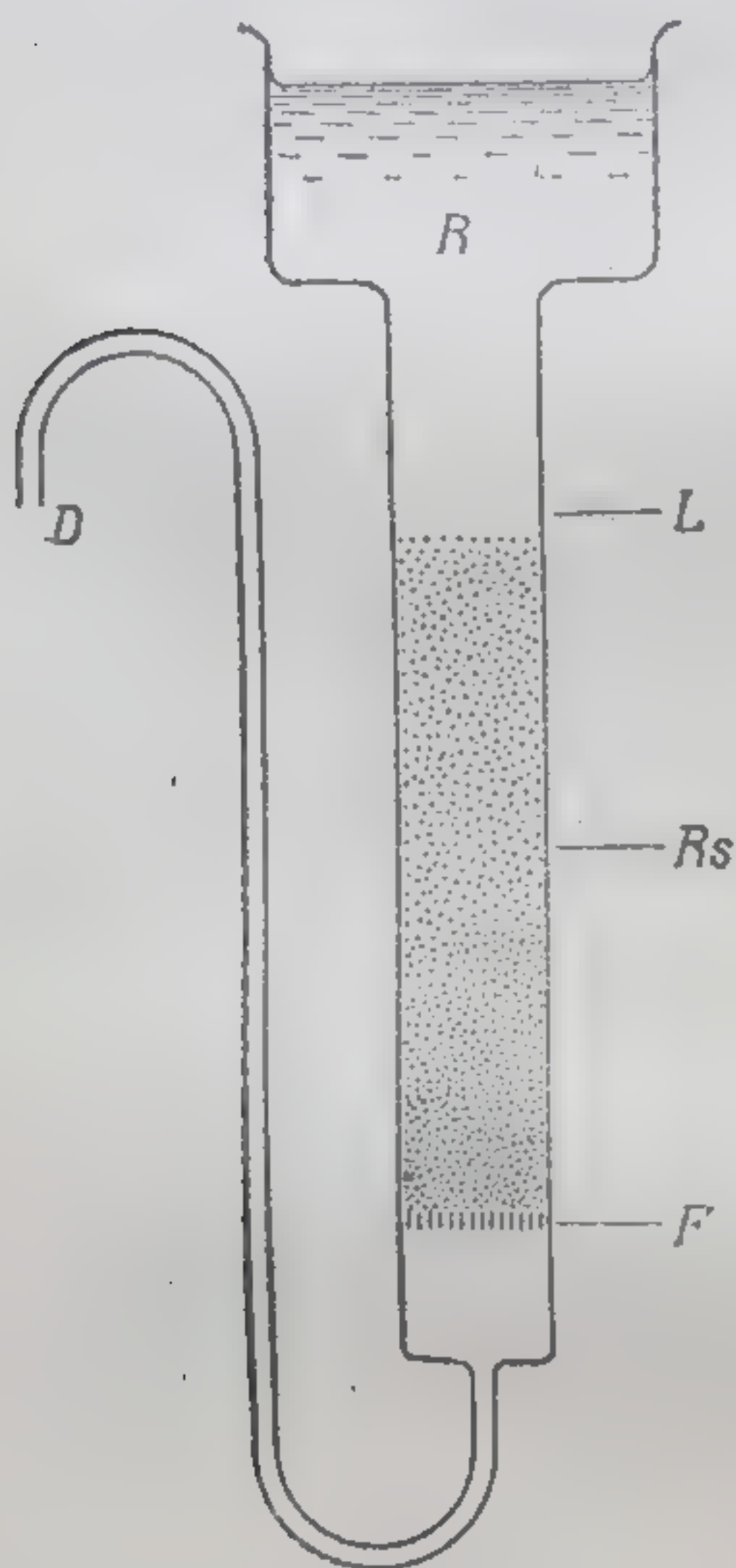
А.1. Колонка

Количество смолы и, следовательно, размер колонки зависят от природы и навесок разделяемых образцов. Для большинства разделений, обсуждаемых в настоящей главе, размеры колонок приведены в соответствующих литературных ссылках. Колонка представляет собой простую стеклянную трубку, суженную книзу. Смолу помещают на фильтр из стеклянной ваты или пористого стекла. Трубка в верхней части снабжена резервуаром для раствора, который необходимо пропускать через смолу, как показано на рис. 15.

Наличие пузырьков воздуха в колонке со смолой нарушает однородность потока жидкости и снижает эффективность использования смолы. Чтобы воздух не попадал в колонку со смолой, уровень жидкости в колонке не должен опускаться ниже верхнего уровня смолы. Установив зажим или кран в нижнем конце колонки, можно отрегулировать уровень жидкости так, чтобы он находился на расстоянии 1 мм или значительно выше верхнего слоя смолы. Колонку можно снабдить отводной трубкой, как показано на рис. 15. Тогда поток жидкости через эту трубку прекратится, достигнув уровня L выходно-

го отверстия отводящей трубки *D*. Если верхний уровень смолы ниже этой отметки, то воздух может проникнуть в колонку только при медленном испарении воды.

Воздух, проникший в колонку, можно удалить, добавив жидкости столько, чтобы покрыть смолу, и тщательно перемешать смолу длинной стеклянной палочкой. Это трудно осуществить для длинных узких колонок со смолами мелкого зернения. Пузырьки воздуха можно удалить также обратным промыванием (см. разд. А.II настоящей главы).



А.II. Смола

Разделения, рассматриваемые в настоящей главе, выполнены в основном на полистирольных смолах, содержащих катионообменные и анионообменные группы; среднее число поперечных связей около 8%; размер частиц 50—100 меш.

А.II.a. Удаление пыли

Имеющиеся в продаже смолы часто содержат заметное количество частиц значительно меньшего размера, чем это указано на этикетке. Эти мелкие частицы могут проходить через колонку или забивать фильтр, поэтому их необходимо

Р и с. 15. Общий вид ионообменной колонки.
R — сосуд; *Rs* — смола; *F* — пористый фильтр; *D* — выходное отверстие; *L* — уровень выхода.

удалять: смолу встряхивают с водой и дают осесть крупным частицам, а верхнюю мутную жидкость сливают. Эту процедуру повторяют до тех пор, пока все частицы не будут оседать быстро. Затем смолу снова смешивают с водой или соответствующим раствором и заполняют этой смесью колонку до желаемого уровня.

А.II.б. Подготовка смолы

Большинство продажных смол содержит как органические, так и неорганические примеси, которые необходимо удалять.

Для сульфированного полистирола примеси удаляют последовательным пропусканием через смолу 1 *M* раствора гидроокиси натрия, воды, 1 *M* раствора соляной кислоты, воды, 95%-ного этилового спирта и воды. Количество каждой промывной жидкости должно быть таким, чтобы почти полностью вытеснить предыдущий растворитель или катион. Обычно для всех указанных растворов достаточно трех колоночных объемов; лишь объем соляной кислоты составляет шесть колоночных объемов вследст-

вие неблагоприятной величины E_H^{Na} . Полный цикл необходимо повторить раза три.

Для подготовки карбоксильных смол можно использовать те же растворы, но смолу лучше обрабатывать не в узкой колонке, а на воронке Бюхнера, так как стеклянная трубка может разрушиться в результате расширения смолы при переходе ее из водородной формы в натриевую. В этом случае для промывания достаточно трех колоночных объемов соляной кислоты.

Для подготовки сильноосновных анионообменников используется та же последовательность промывных жидкостей. Так как эти смолы легко переходят из OH^- - в Cl^- -форму, то для промывания достаточно трех колоночных объемов соляной кислоты. Но для того чтобы перевести эти смолы в OH^- -форму, необходимы большие объемы 1 М раствора едкого натра: 30 колоночных объемов для смол типа 1 и 6 объемов для смол типа 2. Вследствие относительной неустойчивости смолы в OH^- -форме лучше не прерывать ее подготовку на этой форме. Сильноосновные смолы особенно важно промывать спиртом, так как продажные сорта содержат органические примеси, являющиеся серьезной помехой при разделении металлов.

Слабоосновные анионообменники подготавливаются тем же способом, при этом достаточно трех колоночных объемов каждой жидкости. Подготовка лучше проводить на воронке Бюхнера, так как при переходе из OH^- - в Cl^- -форму объем смолы сильно увеличивается.

Если катионообменную смолу необходимо использовать в Na^+ - или H^+ -форме или анионообменник в Cl^- - или OH^- -форме, то обработку смолы можно прекратить тогда, когда смола будет в нужной форме. Если переводение в эту форму должно быть количественным (обычно это необходимо), то требуется количественный контроль фильтрата на полноту обмена. Для окончательного промывания колонки через нее необходимо пропустить приблизительно три колоночных объема воды. Полнота промывания контролируется качественной реакцией. Промывание водой смолы в H^+ -форме длится до тех пор, пока фильтрат не даст основной реакции по метилоранжу.

При использовании водорастворимых органических растворителей или смеси таких растворителей с водой ими следует промывать колонку, чтобы вытеснить воду из промежутков между зернами и привести внутренний раствор смолы в равновесие с внешним. При использовании растворителей, нерастворимых в воде (например, бензол), или смеси этих растворителей и водорастворимого растворителя, например этанола, колонку промывают вначале водорастворимым растворителем, а затем неполярным растворителем или смесью. Если при этом происходит большое изменение объема, то колонка должна быть отмыта вновь.

А.И.в. Регенерация

При удалении ионов металла из раствора катионообменник в H^+ -форме рано или поздно будет насыщен ионами металла, которые начнут проходить через колонку в фильтрат. Смолу желательно регенерировать, т. е. перевести ее в первоначальное состояние до наступления этого момента. Через смолу пропускают 0,5—2,0 М раствор соляной кислоты до тех пор, пока качественный контроль не укажет на отсутствие ионов металла в фильтрате. Если катионы прочно удерживаются смолой, то смолу регенерируют, пропуская через нее вначале раствор комплексообразующего реагента, например двузамещенный цитрат аммония, а затем соляную кислоту.

Конечно, отработанную смолу можно просто выбросить, но это приведет к ненужным расходам. К тому же приготовление новой колонки более сложно, чем регенерация уже использованной.

А.И.г. Промывание

Для промывания через колонку пропускают снизу вверх струю воды с такой скоростью, чтобы смола взрыхлилась и образовалась суспензия; однако частицы смолы не должны выноситься водой, поэтому сверху колонку закрывают пробкой с отводной трубкой.

А.И.д. Скорость течения

Для методов разделения, рассматриваемых в настоящей главе, не требуется таких же низких скоростей течения, как для методов разделения, приведенных в гл. 7—9. Необходимо тем не менее помнить, что методы, дающие удовлетворительное разделение при рекомендуемой скорости течения, могут не дать результата при большей скорости. Для любого конкретного метода необходимо найти рекомендуемую скорость в соответствующих литературных источниках.

Во многих случаях колонка оказывает достаточное сопротивление потоку жидкости и поэтому не требуется специального метода регулирования скорости; в других случаях достаточно лишь приоткрыть кран или зажим выходной трубки колонки.

Б. ПОДГОТОВКА И ОЧИСТКА РЕАГЕНТОВ

Б.1. Деионизация

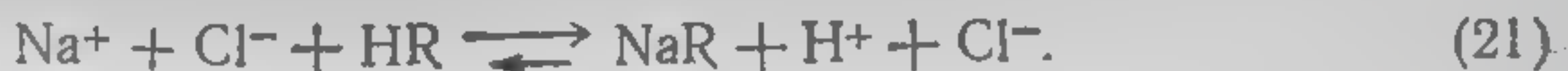
Б.1.а. Деионизация воды

Очищенная вода используется в лабораториях в количествах больших, чем любые другие вещества. В первой половине текущего столетия воду для лабораторных нужд очищали методом

дистилляции. В настоящее время выбор метода очистки (дистилляция или деионизация на ионообменниках) зависит от ряда факторов, обсуждаемых ниже.

Первоначально метод деионизации заключался в пропускании воды сначала через колонку сульфо- или фенолсульфосмолы в H^+ -форме, затем через колонку анионообменника в OH^- -форме. Фильтрат с катионообменника содержал кислоты, соответствовавшие солям в исходной воде. Полнота удаления этих кислот анионообменниками зависит от основности последнего. Сильноосновная смола удаляет все кислоты почти полностью; слабоосновной анионообменник не удаляет таких слабых кислот, как кремневая, борная и угольная. Если эти кислоты допустимы в деионизованной воде или их соли отсутствуют в исходной воде, лучше применять слабоосновную смолу, так как ее регенерация легче и дешевле, чем регенерация сильноосновной смолы. Это подтверждается и тем, что коэффициент селективности E_{Cl}^{OH} больше для слабоосновной смолы, чем для сильноосновной.

При деионизации методом смешанного слоя воду пропускают через смесь катионообменника в H^+ -форме и сильно- или слабоосновного анионообменника в OH^- -форме. В преимуществах метода смешанного слоя легко убедиться на примере извлечения хлористого натрия. В методе двух колонок сорбция иона натрия катионообменником из-за обратимости реакции обмена протекает не полностью:



Итак, в фильтрате могут оказаться ион натрия из катионообменника и эквивалентное количество аниона (преимущественно хлорида) из анионообменника. В методе смешанного слоя анионообменник удаляет ионы хлора и водорода и реакция (21) (вследствие образования воды) идет до конца:



Недостаток метода смешанного слоя заключается в более трудоемкой регенерации. Катионообменник обычно регенерируется серной кислотой, а анионообменник едким натром (сильноосновная смола) или карбонатом натрия (слабоосновная смола). Перед регенерацией необходимо разделить смолы. В лабораторной практике обычно патроны со смешанным слоем после употребления выбрасывают, хотя разделение смеси смол можно осуществить методом флотации.

При выборе между дистилляцией и деионизацией главное внимание уделяется чистоте продукта и его стоимости. Метод деионизации, особенно при использовании смешанного слоя и сильноосновного обменника, позволяет получать воду с более низким

содержанием электролитов, чем обычная дистилляция, но не удаляет неэлектролиты.

Стоимость топлива для дистилляции 1 л воды не зависит от содержания в ней соли. Стоимость удаления 1 мг-экв соли методом деионизации не зависит от объема воды, в котором соль была предварительно растворена, т. е. стоимость деионизации 1 л воды прямо пропорциональна содержанию соли в воде. Из этого следует, что метод дистилляции более экономичен для вод с большим солесодержанием и более дорог для вод с малым содержанием соли. Если исходная вода имеет высокую концентрацию соли, а желательно получить воду с низкой концентрацией, то вначале применяют метод дистилляции, а затем метод деионизации. Патрон со смесью смол пригоден для очистки очень больших объемов воды. Органические соединения, присутствующие в некоторых количествах в воде, покрывают частицы смолы и препятствуют обмену.

Б.1.6. Деионизация неэлектролитов

Неэлектролиты, подобные ацетону и спиртам, могут быть деионизованы методом, который используется для воды. Эти методы применимы к почти безводным органическим жидкостям и их водным растворам. В первом случае ионы поглощаются смолой медленнее, чем из водных растворов. Концентрация неэлектролитов в начальных порциях фильтрата из ионообменной колонки может отличаться от исходной, так как смолы в присутствии воды могут их сорбировать. Основная электролитическая примесь в низших первичных спиртах и в водном растворе формальдегида — кислота, образовавшаяся в результате окисления этих веществ атмосферным кислородом. Чтобы удалить кислоту, во многих случаях достаточно пропустить раствор через колонку анионообменника в OH^- -форме. Так как сильноосновная смола катализирует полимеризацию формальдегида, для удаления кислоты из формальдегида применяется только слабоосновная смола [1a].

Ионообменные смолы широко используются в сахарной промышленности для удаления электролитов из сахарного сиропа. Методы, используемые для деионизации воды, особенно обычный метод двух колонок, имеют тот недостаток, что сахара подвергаются каталитическому гидролизу до глюкозы и фруктозы при контакте как с сильнокислотной смолой, так и при контакте с ионом водорода в фильтрате. Этого частично можно избежать, если использовать «обратную деионизацию», т. е. пропускать сироп вначале через анионообменник, а затем через катионообменник. Еще лучше использовать смесь слабокислотного и сильноосновного ионообменников. Смолы позволяют также удалять вещества, окрашивающие необработанный сироп.

Б.І.в. Удаление ионов из хроматографической бумаги

Фильтровальная бумага часто содержит следы растворимых солей, сорбированные так прочно, что их нельзя удалить простым промыванием. Эти примеси вызывают нарушение режима в бумажной хроматографии. Шварц и Палланш [2] разработали метод удаления следов ионов из бумаги. Они подвешивали пакет бумаги с помощью шнура в перемешиваемую смесь воды, сильно-кислотного катионообменника и сильноосновного анионообменника.

Б.І.г. Удаление обычных электролитов из полиэлектролитов

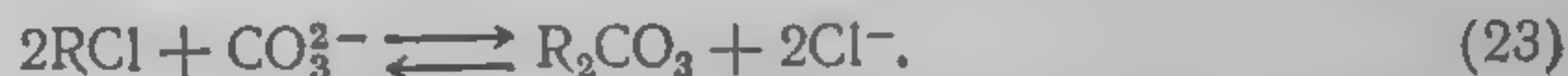
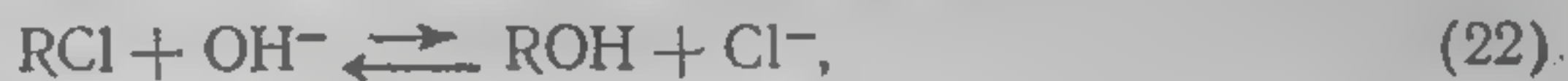
Если раствор, содержащий наряду с обычными электролитами полиэлектролиты, деионизировать по любому из вышеприведенных методов, то разделение почти полное. Молекулы полиэлектролитов не могут проникнуть в частицы смолы и поэтому сорбируются только поверхностью смоляных шариков. Потеря полиэлектролита незначительна, если применять сильноосшитые смолы крупного зернения. Содержание золы в альбумине [3] с помощью этого метода уменьшалось с 4,28 до 0,0003%.

Б.ІІ. Разнообразные ионообменные методы приготовления и очистки реактивов

Б.ІІ.а. Очистка гидроокиси натрия и калия от карбонатов

Известно, что растворы этих щелочей обычно содержат карбонаты. Для приготовления щелочей, свободных от карбонатов, было предложено три метода с использованием ионообменных смол.

По первому методу [4] приблизительно 0,1 М раствор гидроокиси натрия пропускают через колонку (емкость 33 мл) сильноосновного анионообменника в Cl^- -форме. При этом протекают следующие реакции:

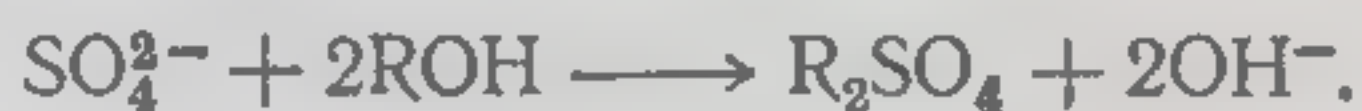


Так как смола имеет значительно большее сродство к иону хлора, чем к гидроксильному иону, необходимо несколько литров гидроокиси натрия, чтобы вытеснить ион хлора из колонки. Смола имеет большее сродство к карбонат-иону (по крайней мере, в разбавленных растворах), чем к гидроксил-иону, поэтому ионы карбоната продвигаются вниз по колонке более медленно, чем гидроксильный ион, и первая порция фильтрата, свободная от хлорид-иона, является 0,1 М раствором гидроокиси натрия, свободной от карбонат-ионов. Колонку после регенерации соляной кислотой можно использовать повторно. Этот метод не рекомендуется для очистки щелочей от карбонатов.

Во втором способе [5] готовят концентрированный раствор гидроокиси натрия, к которому добавляют гидроокись бария для осаждения всех карбонатов. Раствор осторожно фильтруют, чтобы избежать поглощения двуокиси

углерода, ■ разбавляют до нужной концентрации только что прокипяченной водой. Затем профильтрованный раствор пропускают через колонку с сульфополистирольной смолой в Na^+ -форме. Так как ион бария имеет больший коэффициент селективности по сравнению с ионом натрия, он продвигается по колонке медленнее. В связи с этим, прежде чем ион бария появится ■ фильтрате, можно получить большой объем очищенного раствора гидроокиси натрия. Чтобы избежать при фильтровании поглощения двуокиси углерода, необходимо принять меры предосторожности. При использовании калиевой формы смолы можно приготовить раствор гидроокиси калия, свободный от карбонат-иона. Колонку можно регенерировать хлористым натрием или калием.

В третьем методе [6] 40 г воздушносухого амберлита IRA-400 в колонке с площадью поперечного сечения $3,5 \text{ см}^2$ переводят ■ OH^- -форму, пропуская 2 л 1 М раствора гидроокиси натрия, свободной от карбонат-иона (приготовлена разбавлением 18 М раствора водой, свободной от карбонат-иона). Затем колонку отмывают 2 л воды, не содержащей карбонат-иона. Растворяют точно взвешенное количество сухого сульфата натрия или калия (около 50 мг) в 50 мл воды, свободной от углекислоты, и пропускают через подготовленную колонку. Фильтрат собирают в мерную колбу объемом 500 мл. Затем колонку промывают водой, не содержащей углекислоты, со скоростью 8 мл/мин до тех пор, пока вся колба не будет заполнена; необходимо, чтобы фильтрат не загрязнялся углекислотой. Концентрацию щелочи ■ фильтрате рассчитывают, исходя из веса взятого сульфата натрия (предполагают, что обмен был количественным).



Очевидно, в этом методе необходимо очищать раствор гидроокиси натрия от углекислоты. Тем не менее он имеет два преимущества: 1) им можно пользоваться для приготовления раствора гидроокиси калия, свободной от карбонатов, который нельзя получить разбавлением концентрированного раствора и 2) не требуется проверки получаемых щелочей титрованием. Между концентрацией, рассчитанной по навеске соли, и концентрацией, найденной при титровании стандартным раствором, наблюдается хорошее соответствие. При предположении, что титрование дает точные результаты, относительная ошибка ионообменного метода составляла $\pm 0,33\%$. Метод можно использовать при микроанализах [7], он позволяет получать 0,001 М раствор гидроокиси натрия.

Б.И.6. Нитрит калия

Согласно классификации Комитета аналитических реагентов Американского химического общества [8], содержание нитрита калия в реагенте должно быть не менее 94%. Основной примесью является нитрат калия, который нельзя удалить перекристаллизацией. Рей [9] разработал следующий метод получения нитрита калия высокой степени чистоты. Он перекристаллизовывал продажный нитрит натрия, содержащий приблизительно 3% нитрата, до высокой степени чистоты и пропускал 1 М раствор этого реагента через колонку с амберлитом IRA-400 ($\sim 2 \text{ кг}$), переводя анионообменник из хлоридной формы в нитритную. Затем через эту же колонку он пропускал 1 М раствор реактив-

ного нитрита калия. Вследствие благоприятной величины $E_{\text{NO}_2}^{\text{NO}_3}$ смола количественно удерживала нитрат, пока полностью не переводилась в нитратную форму. Фильтрат содержал 99,9% нитрита калия. Колонку можно регенерировать чистым раствором нитрита натрия и использовать многократно.

Б.И.в. Фоновые электролиты в полярографии

При полярографическом определении малых концентраций переходных металлов фоновые электролиты могут содержать эти металлы и вносить заметную ошибку в определение. В этом случае предлагают [10] перед употреблением пропускать фоновый электролит через катионообменник. Для этой цели лучше использовать хелатную смолу.

В. УДАЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ

В.1. Удаление катионов

Некоторые катионы, которые присутствуют в образце или добавлены при его предварительной обработке, могут мешать определению анионов. В этом случае простым и изящным методом удаления этих катионов является метод ионного обмена. Для этого необходимо исследуемый раствор пропустить через колонку с сульфированным полистиролом в H^+ -форме и промыть водой или разбавленной кислотой. Обычно достаточно пропустить три колоночных объема. Объединенный фильтрат содержит все анионы в виде соответствующих кислот и свободен от всех катионов, исключая водород.

Раствор анализируемого образца пропускают через колонку, предварительно слегка подкислив, чтобы предотвратить осаждение гидроокисей или солей металлов, таких, как гидроокись железа или фосфат кальция. Ионы водорода препятствуют сорбции катионов согласно уравнению



К счастью, коэффициенты селективности почти всех металлов по отношению к иону водорода несколько больше. К тому же, когда раствор стекает вниз по колонке, верхние слои смолы сорбируют больше металла, чем нижние. Поэтому в колоночном методе необходимая для количественного удаления металлов навеска смолы значительно меньше, чем в статическом методе. Необходимая навеска смолы зависит от ряда условий: природы и количества металлов в образце, объема раствора и концентрации в нем водородных ионов, типа смолы, отношения высоты колонки к площади поперечного сечения, температуры и ско-

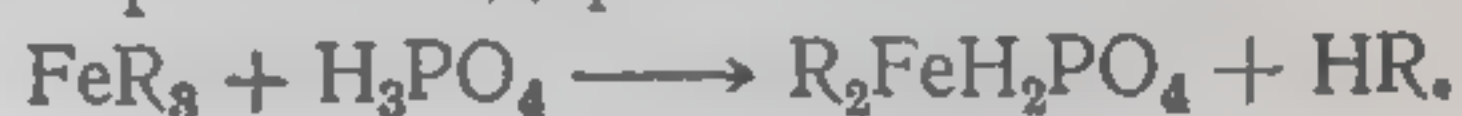
рости потока. В общем количество смолы (мг-экв) должно быть приблизительно вдвое больше, чем сумма миллиграмм-эквивалентов удаляемых катионов (включая ион водорода).

Некоторые из многочисленных примеров подобного метода разделения рассматриваются ниже.

В.1.а. Определение фосфатов

Определению фосфатов весовым, фотометрическим, комплексометрическим или ацидометрическим методом мешают все катионы, кроме катионов щелочных металлов. При анализе фосфоритов железо, алюминий, кальций и т. д. легко удаляются из растворенной пробы при пропускании ее через дауэкс-50 в H^+ -форме. Если ионы кремния и фтора удалены до пропускания через смолу, то фильтрат содержит только соляную и фосфорную кислоты. Последнюю легко определить титрованием гидроокисью натрия, причем конец титрования соответствует образованию первичного и вторичного фосфатов [11].

Метод допускает небольшую отрицательную ошибку, если количество железа в образце очень велико. В этом случае некоторое количество фосфатов задерживается на смоле по реакции



Эта ошибка незначительна по сравнению с количеством железа, найденным в фосфоритах [12].

Метод применяли для различных образцов, содержащих макро- или микроколичества фосфора. Примером последнего является косвенное фотометрическое определение фосфата с помощью хлоранилата по реакции



Мешающие катионы предварительно удаляли с помощью ионного обмена [13]. Хессе и Бокель [14] определяли фосфор в нуклеиновых кислотах. Образец сжигали, растворяли золу и пропускали раствор через колонку катионообменника; фосфор в нейтральном фильтрате определяли с помощью стандартного раствора церия(IV). Удаление мешающих катионов необходимо как для качественных, так и для количественных методов. Вуд [15] пропускал биологические жидкости через колонку со смолой цеокарб-225 в аммониевой форме, чтобы удалить из них кальций и магний перед определением фосфорных соединений методом бумажной хроматографии.

В.1.б. Определение мышьяка

Хотя иодометрическому определению мышьяка мешает сравнительно небольшое количество катионов (железо, медь, свинец), их необходимо удалять. Раствор разбавленной соляной кислоты,

содержащий мышьяк и указанные катионы, пропускают через колонку с сульфосмолой, при этом мышьяк, как трех-, так и пятизарядный, находится в анионной форме и проходит в фильтрат [16].

В.І.в. Определение борат-иона

При определении борат-иона ацидометрическим и фотометрическим методами мешают многие катионы; для удаления этих катионов многие авторы используют ионный обмен. Один такой метод [17] определения бора в стали заключается в фотометрическом определении его с азометиновым-Н после пропускания раствора через дауэкс 50-Х4. Другие исследователи [18] рекомендуют пропускать раствор через смешанную колонку с сильно-кислотными и слабоосновными ионообменниками. При этом удаляются почти все электролиты, за исключением борной кислоты (гл. 5, разд. В.І.а), и получается раствор, идеальный для ацидометрического определения [19].

В.І.г. Определение сульфатов

Известно, что определение сульфатов весовым методом приводит к серьезной ошибке (обычно отрицательной) вследствие соосаждения катионов. Все катионы, за исключением водорода, следует удалить методом ионного обмена [20], а количество иона водорода уменьшить выпариванием. Объемное определение сульфатов титрованием осаждающим реагентом (хлористый барий, азотнокислый свинец) также приводит к ошибке за счет соосаждения. Некоторые катионы могут мешать, реагируя с индикатором (родизоновая кислота или дитизон [21]). Ионный обмен и в этом случае очень эффективный метод удаления мешающих катионов.

В.І.д. Определение селена

Весовой метод определения селена заключается в восстановлении селенистой кислоты до элементарного селена и взвешивании последнего. Как и в случае анализа сульфат-иона, многие соосаждающиеся металлы надо удалять предварительно с помощью катионообменника [22].

В.І.е. Определение фторид-иона

Концентрацию фтора ниже 0,001 М обычно определяют фотометрически, хотя в настоящее время начинают использовать и специальные селективные электроды. Все фотометрические методы до недавнего времени были связаны с обесцвечиванием комплекса иона циркония (или других ионов высокого заряда) с окрашен-

ным органическим лигандом, например ализарином. Многие ионы металлов мешают этому процессу, соединяясь с органическим веществом или фторид-ионом. Наиболее часто определению мешают ионы железа(III) и алюминия, а также фосфат-ионы, которые соединяются с ионом циркония.

Фотометрический метод, наиболее употребительный в настоящее время, связан с образованием синего комплекса «ализарин-комплексона», фторид-иона и ионов La^{3+} или Ce^{3+} . Этому определению мешают ионы железа, алюминия, фосфат-ионы и др., но их влияние менее заметно, чем в старом методе.

Фториды можно отделить от всех мешающих ионов методом отгонки по Вилларду и Винтеру, но разделение с помощью ионного обмена — более удобный и быстрый путь. Глазое [22а] определял фторид-ион в железной руде и апатите, растворяя их в 10 М соляной кислоте, пропуская раствор через колонку с анионообменником, содержащим четвертичные аммониевые основания, и используя в качестве промывного раствора 10 М соляную кислоту. Железо и фосфаты сорбировались смолой, а фториды, наиболее слабо удерживаемые среди всех анионов, проходили через нее. Некоторое количество алюминия, прошедшее через смолу, вызывало незначительные затруднения, которые можно легко устранить. Если анализу в значительной степени мешают катионы, находящиеся в воде, то до реакции с ализарин-комплексом анализируемый раствор пропускают через катионообменную смолу [22б, 22в]. Если в растворе содержится значительное количество фосфатов, то его удобно пропустить через короткую колонку с анионообменником, который прочно свяжет фосфаты, а фторид-ион вымыть разбавленной кислотой или соевым раствором.

В.1.ж. Определение рутения

Метод Захариазена и Бимиша [23] определения рутения в рудах включает плавление руды в присутствии сплава меди, никеля и железа. Когда плав затвердеет, весь рутений находится в металлическом корольке. Его растворяют в соляной кислоте с небольшой добавкой азотной кислоты и раствор пропускают через дауэкс-50. Медь, никель и свинец, которые мешают фотометрическому определению рутения, удерживаются смолой, а рутений проходит в фильтрат в виде RuCl_6^{2-} .

В.1.з. Определение урана

Метод Фишера и Кунина [24] отделения примесей от урана отличается от предыдущих примеров тем, что авторы использовали анионообменник. Они обрабатывали растворенную руду разбавленной серной кислотой с сернистым ангидридом, чтобы

восстановить железо(III) и ванадий(V). Затем пропускали раствор через амберлит ХЕ-117 (тип 2) в бисульфатной форме. Уран удерживался смолой в виде сульфатного комплекса, а другие металлы проходили через колонку. Чтобы вымыть уран из колонки, использовали 1 М раствор хлорной кислоты и определяли уран фотометрическим или объемным методом.

В.І.и. Определение индия с помощью активационного анализа

Ружичка и Стары ввели в активационный анализ новый принцип, который они назвали субстехиометрическим определением [25]. Они облучали в одинаковых условиях анализируемый и стандартный образцы. Последний содержал известное количество определяемого элемента. Равные доли определяемого элемента в обоих образцах активировались. Образцы растворяли и к каждому добавляли одинаковые количества носителя и осаждающего реагента (количество последнего было меньше, чем количество, эквивалентное добавленному носителю). Осадки отфильтровывали и определяли их радиоактивность. Количество элемента y в анализируемом образце рассчитывали по уравнению

$$y = \frac{y_s a}{a_s},$$

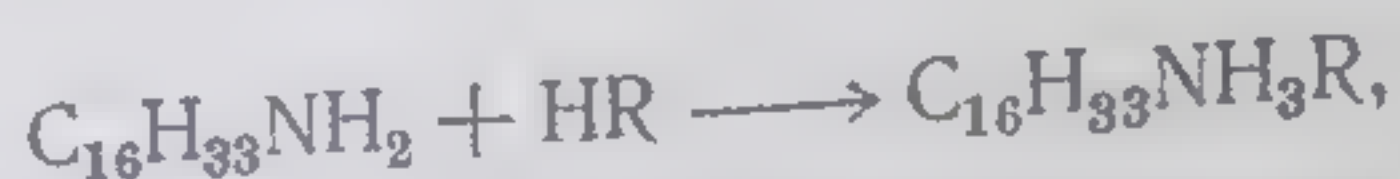
где a — измеренная радиоактивность, а индекс s относится к стандартному образцу.

Позже Ружичка и Стары [26] определяли индий в двуокиси германия с помощью субстехиометрического активационного анализа, заменив осаждение добавлением субстехиометрического количества комплексообразующего реагента и ионообменным разделением. После облучения и растворения образцов они добавляли к раствору 4,00 мкмоль носителя индия и 2,00 мкмоль этилендиамина тетраацетата. В каждом растворе 2,00 мкмоль индия связывалось в комплекс. При пропускании растворов через колонки с дауэксом-50 незакомплексованный индий сорбировался смолой. Закомплексованный индий проходил в фильтрат, радиоактивность которого определяли. В двух независимых опытах они добавляли к 100 мг двуокиси германия 2,75 и 5,50 мкг индия и определяли соответственно 2,74 и 5,65 мкг.

В.І.к. Определение нейтральных примесей в высокомолекулярных аминах

Нельсон и др. [27] растворяли 5 г образца в 75 мл пропанола-2 и пропускали раствор через колонку с дауэксом 50W-X4 в H^+ -форме. Амины превращались в катионы и сорбировались смолой

по реакции



в то время как нейтральные примеси, например нитрилы и амиды, проходили в фильтрат. Авторы выпаривали фильтрат досуха и взвешивали остаток. Некоторые примеси, содержащие меньше 16 углеродных атомов в молекуле, при выпаривании улетучивались.

В.II. Удаление анионов

При определении некоторых катионов необходимо удалить анионы, что легко осуществляется пропусканием раствора через колонку с анионообменником. Обычно используется Cl^- -форма; находят применение также нитратная и ацетатная формы. Гидроксильная форма обменника непригодна, так как освобождающиеся при обмене гидроксильные ионы могут осаждать катионы внутри колонки.

С помощью этого метода одни катионы можно отделить от других, более легко образующих комплексы. Комплексообразующий реагент добавляется к анализируемому раствору, металлы связываются в анионные комплексы, которые сорбируются смолой, другие катионы проходят в фильтрат. Можно использовать смолу в форме комплексообразующего аниона (см. ниже).

В.II.a. Удаление фосфатов

При определении многих катионов весовым, комплексометрическим или атомноабсорбционным методом мешают фосфаты. Удаление фосфатов предшествует определению кальция и магния титрованием с этилендиаминтетраацетатом [28, 29]. Хинсон [30] определял кальций в растениях атомноабсорбционным методом после удаления фосфатов с помощью ионного обмена. Дэвид [31] определял подобным же образом стронций.

В.II.б. Определение метилпентоз

При обработке смеси метилпентоз и обычных сахаров периодатом первые окисляются до ацетальдегида, а последние до формальдегида. Уарди и Стари [32] удаляли избыток периодата с помощью анионного обмена и определяли полярографически ацетальдегид при такой величине э. д. с., когда формальдегид не мешает.

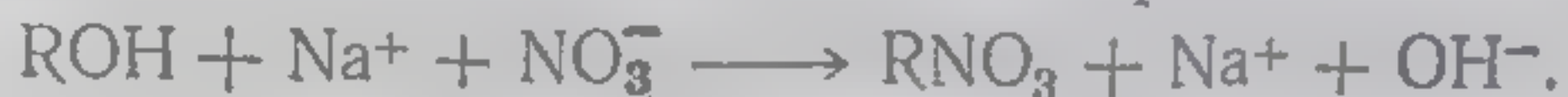
В.II.в. Определение щелочных металлов в присутствии других металлов

Оригинальный метод определения натрия или калия в присутствии ванадия(IV), железа(III), меди, никеля и кобальта

разработали Самуэльсон и Шрамм [33]. Они пропускали раствор через колонку (14 см × 0,64 см²) с дауэксом-2 в цитратной форме. Переходные металлы удаляются из колонки согласно реакции



Фильтрат из этой колонки, содержащий только соли щелочных металлов, перетекал прямо во вторую колонку тех же размеров, заполненную дауэксом-2 в гидроксильной форме. Фильтрат из второй колонки содержал едкий натр (или кали) в количестве, эквивалентном щелочным металлам в пробе.



Получающуюся щелочь оттитровывали соляной кислотой. Авторы проанализировали десять известных смесей, содержащих 2,0—3,4 ммоль щелочных металлов и 0,5—1,2 ммоль других металлов; максимальная ошибка составляла 0,2%.

Самуэльсон и др. [34] применили упомянутый выше метод к анализу проб, содержащих, кроме щелочных металлов, алюминий, марганец, цинк, кальций и магний. Верхняя колонка, заполненная смолой в форме $R_2C_2O_4$, $RC_2H_3O_2$ и R_2H_2EDTA , извлекала все катионы, за исключением катионов щелочных металлов; в нижней колонке (дауэкс-2 во всех случаях) соли натрия или калия превращались в гидроокиси. Чтобы удержать все металлы, кроме щелочных, в верхней колонке в пробу добавляли немного этанола. К раствору также добавляли смесь R_2H_2EDTA и $RC_2H_3O_2$, чтобы большинство переходных металлов не оседали при добавлении спирта. Несмотря на сложность методики, авторы получили отличные результаты.

В.И.г. Определение кальция и магния в присутствии других металлов

При определении кальция и магния в растительных тканях Карлсон и Джонсон [35] отделяли эти металлы от алюминия, меди, железа, марганца, цинка и фосфатов методом, подобным приведенному выше. Они пропускали буферный раствор растительной золы через колонку с дауэксом-21К, обработанным раствором двузамещенного циклогександиаминтетраацетата аммония. Смола сорбировала все металлы, кроме кальция и магния, последние определяли комплексометрически.

В.И.д. Определение иттрия и редкоземельных элементов в стали

Борнонг и Мориарти [36] отделяли эти элементы от железа в виде фторидов, используя фторид тория в качестве коллектора. Осадок растворяли и вновь осаждали иттрий, редкоземельные

элементы и торий в виде оксалатов. Так как торий мешает при спектрографическом определении редкоземельных элементов и иттрия, смесь оксалатов растворяли в азотной кислоте и пропускали через колонку с дауэксом 1-X10. Торий сорбировался в виде нитратного комплекса, а иттрий и редкоземельные элементы проходили в фильтрат.

В.II.e. Отделение урана от щелочных и щелочноземельных металлов

В некоторых атомных реакторах используют графит, насыщенный ураном. Уран мешает спектрографическому определению следов щелочных и щелочноземельных металлов. После озоления пробы и растворения золы в 9 М соляной кислоте раствор можно пропустить через дауэкс 1-X10. Уран сорбируется смолой в виде хлоридного комплекса, а щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий и никель проходят в фильтрат [37].

В.III. Разные аналитические разделения

В.III.a. Анализ мыла и жиров

Вамос и Симон [38] растворяли 1 г пробы в смеси равных объемов бензола и метилового спирта (этиловый или пропиловый спирт используется в том случае, если образец не удастся растворить в смеси бензола и метанола) и пропускали пробу через колонку с сильноокислотной смолой в H^+ -форме. Непосредственно под колонкой помещали сильноосновной анионообменник в OH^- -форме. В первой колонке мыла превращались в жирные кислоты, которые сорбировались второй колонкой. Неэлектролиты, присутствующие в пробе (высшие спирты и углеводороды), проходили через обе колонки. Фильтрат, выходящий из нижней колонки, выпаривали досуха и взвешивали остаток неэлектролитов. Колонки разъединяли и из нижней колонки вымывали жирные кислоты спиртовым раствором соляной кислоты. Выпарив получившийся раствор и взвесив осадок, определяли содержание жирных кислот. При необходимости анализировать примеси металлов верхнюю колонку промывали соляной кислотой и определяли различные примеси в фильтрате (см. также гл. 5, разд. А.II.б.).

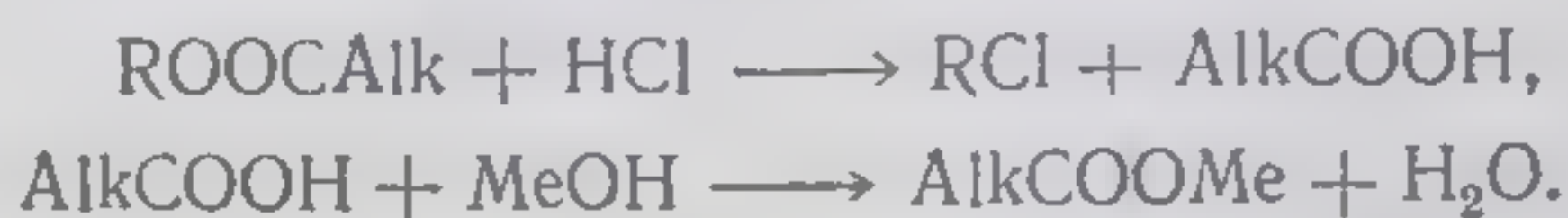
В.III.б. Определение жирных кислот в жирах

Метод Хорнштайна и др. [39] состоит в следующем. Растворяют пробу в петролейном эфире, добавляют к раствору некоторое количество амберлита IRA-400 в OH^- -форме, предварительно обработанного абсолютным этиловым спиртом и затем петролейным

эфиром. После перемешивания в течение 5 мин реакция заканчивалась.



Смолу отделяли от раствора, промывали петролейным эфиром, обрабатывали раствором хлористого водорода в абсолютном метиловом спирте. При этом происходили следующие реакции:



К метанольному раствору добавляли воду и экстрагировали сложные метиловые эфиры петролейным. Относительные количества сложных эфиров определяли методом газовой хроматографии.

В.ІІІ.в. Определение бетаина в соке сахарной свеклы

Хотя бетаин $\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$ количественно осаждается рейнекатом аммония $\text{NH}_4\text{Cr(III)(NH}_3)_2(\text{SCN})_4$, метод непригоден для определения бетаина в соке сахарной свеклы, так как и другие компоненты, например холин $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_3\text{OH}$, также осаждаются. Рекомендуют [40] анализируемую пробу пропускать через смесь смолы деацитит FF (сильноосновная смола) в OH^- -форме и амберлит IRC-50 в H^+ -форме. Происходит процесс деионизации, позволяющий удалить холин и другие обычные электролиты; бетаин, являясь по существу нейтральным соединением, проходит через колонку. Некоторые белки, неспособные проникать в смолу, сопутствуют бетаину, но не мешают осаждению.

В.ІІІ.г. Определение иона аммония в крови

Ион аммония (аммиак) в крови и других биологических жидкостях часто определяют спектрофотометрически после отделения его от других компонентов методом возгонки из щелочных растворов в микродиффузионной ячейке. Фентон [41] считал этот метод неудовлетворительным, так как некоторые составляющие крови медленно разлагаются с выделением аммиака. Реакция ухудшается при высоких рН и температуре, но протекает с заметной скоростью при комнатной температуре и обычном рН крови.

Фентон охлаждал кровь сразу же после отбора и центрифугировал ее, чтобы осадить эритроциты. Затем пропускал сыворотку через очень маленькую ($3,0 \text{ см} \times 0,39 \text{ см}^2$) охлаждаемую колонку с амберлитом CG-120 в Na^+ -форме. Смола сорбировала ионы аммония и небольшую часть белка. После промывания колонки через нее пропускали раствор хлористого натрия, чтобы вымыть ион аммония и следы белка. Белок осаждали гидроокисью алюминия,

а ион аммония определяли спектрофотометрически с индофеноловым синим.

Хатчинсон и Лэбби [42] описывали подобный метод определения иона аммония в неразделенной крови.

В.ИИ.д. Удаление солей из аминокислот и конденсированных фосфатов

При разделении аминокислот методом ионообменной хроматографии (гл. 7) объем элюата содержит отдельные виды аминокислот, загрязненные большим количеством солей. Соотношение соли и аминокислоты может быть больше 1000. При появлении неожиданного пика на хроматограмме неизвестную аминокислоту можно быстро идентифицировать методом бумажной хроматографии. Вначале необходимо удалить большое количество соли.

Это осуществляют, используя метод Дрезе и др. [43]. Небольшие фракции элюата (не более 4 мл) пропускали через маленькую колонку с дауэксом 2-X8 в гидроксильной форме. Аминокислота и все анионы сорбировались смолой. Колонку промывали 1 М раствором уксусной кислоты. В первых порциях элюата находилась чистая вода, а в последних порциях, после того как вся смола перешла в ацетатную форму, 1 М уксусная кислота. Прежде чем уксусная кислота появится в элюате, отбираются фракции, содержащие только аминокислоту. Метод применим как к нейтральным, так и к кислым аминокислотам. Авторы [43] описывают аналогичный способ определения основных аминокислот.

Ротбарт и др. [44] описали аналогичный метод удаления буферных солей из конденсированных фосфатов.

В.ИИ.е. Спектрофотометрическое определение силикатов

Спектрофотометрическому определению силиката в виде желтой кремнемолибденовой кислоты мешают ионы железа(III) и фосфат-анионы, которые образуют гетерополикислоты. Синее восстановленное соединение кремнемолибденовых комплексов окрашено более интенсивно, но при его использовании мешают хлориды и нитраты. Андерсон [45] удалял примеси, пропуская раствор силиката через колонку с дауэксом 50-X8 в H^+ -форме, а затем через колонку с амберлитом IR-4B в OH^- -форме. Так как кремневая кислота — очень слабая кислота, она не сорбируется слабоосновной смолой.

Г. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОЛЕСОДЕРЖАНИЯ

Рассмотрим раствор, содержащий сульфат аммония, нитрат натрия и хлорид калия, в котором необходимо определить концентрацию соли. Можно было бы найти содержание каждого

отдельного катиона (или аниона) и затем рассчитать общую концентрацию. Более простой и точный метод заключается в пропускании пробы через колонку с сильнокислотными катионообменниками в H^+ -форме, промывании колонки водой и титровании кислоты в фильтрате [46]. Если анализируемая проба содержит кислоту, то необходимо оттитровать аликвотную долю образца, не пропуская ее через смолу; это будет контрольная поправка. Если проба содержит основание, то поправки вносить не нужно, так как основание хорошо сорбируется водородной формой смолы.

Часто можно использовать обратный процесс, т. е. использовать сильноосновной анионообменник в OH^- -форме и титровать в фильтрате основания стандартным раствором кислоты. Этот метод обычно менее желателен по следующим причинам: 1. Необходимо, чтобы щелочной фильтрат не поглощал углекислоту из воздуха. 2. Вследствие незначительного сродства гидроксильного иона к сильноосновным смолам регенерация их более дорогостоящая и длительная, чем регенерация катионообменника. Слабоосновные и слабокислотные смолы нельзя использовать, так как реакции обмена на них не протекают полностью. 3. Если проба содержит катион, гидроокись которого нерастворима, метод неприменим из-за выпадения осадка внутри колонки. 4. При содержании большого количества солей аммония в пробе улетучивание аммиака вносит ошибку, которой можно избежать, если фильтрат обработать избытком стандартного раствора кислоты и использовать обратное титрование.

Г.1. Источники ошибок

Хотя метод с катионообменником используется очень широко и дает отличные результаты, его необдуманное применение в некоторых случаях может привести к ошибкам. Если исходная проба содержит анион, кислота которого имеет pK значительно выше 5, например фенолят, то нельзя точно оттитровать фильтрат гидроокисью натрия. Если в образце присутствует анион летучей кислоты (например, цианид или карбонат), то кислота может улетучиваться из фильтрата или выделяться в виде газа (ангидрид кислоты) в колонке. В этих случаях лучше подкислить образец и исключить улетучивание кислоты до использования ионообменной колонки.

Примером нерастворимой кислоты является бензойная кислота, хотя ее соли натрия и калия растворимы. Если водным раствором, содержащим соль бензойной кислоты, обрабатывать смолу в H^+ -форме, то кислота выпадает внутри колонки. Кислоты, подобные оксibenзойным, достаточно растворимы в воде и не осаждаются в колонке, но вытесняются из колонки только после длительного промывания. В обоих случаях проблема может быть

решена промыванием колонки этиловым спиртом или смесью этилового спирта с водой. Другой подход необходим при использовании смолы в магниевой форме и титровании выделившегося иона магния комплексометрически [47].

Необходимо рассмотреть поведение комплексных ионов. Некоторые из них так устойчивы, что проходят через смолу в H^+ -форме без значительного разрушения. Например, $K_3Fe(CN)_6$ и $K_4Fe(CN)_6$ вытесняют соответственно 3 и 4 (но не 6) ммоль иона водорода на 1 ммоль соли. Другие комплексные ионы количественно разрушаются смолой. Удивительно, что многие комплексы кадмия попадают в этот класс. Даже из растворов, содержащих иодиды, ортофосфаты или оксалаты, кадмий [48] удаляется смолой с вытеснением двух ионов водорода на атом кадмия. Комплексы промежуточной устойчивости разрушаются смолой частично. К последним относятся оксалатные комплексы железа(III), алюминия и свинца [50] и сульфатные комплексы хрома(III) [20, 49]. Ясно, что химик-аналитик не должен применять этот метод к пробам, содержащим комплексные ионы, до тех пор, пока он не установит на основании литературных данных или нескольких предварительных экспериментов поведение этих комплексов в ионообменной колонке.

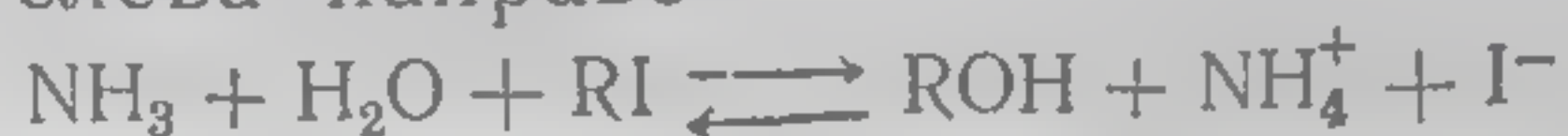
Необходимо внимательно относиться к интерпретации результатов, если проба содержит соли любой многоосновной кислоты, исключая серную. Например, проба, содержащая x ммоль однозамещенного фосфата калия и y ммоль двузамещенного фосфата натрия, дает $(x + y)$ ммоль фосфорной кислоты в фильтрате. При титровании необходимо $(x + y)$ или $2(x + y)$ ммоль гидроокиси натрия в зависимости от того, до первой или второй точки производится титрование. Необходимо предъявлять требование к чистоте растворителей. Особенно значительные ошибки можно внести при анализе разбавленных растворов солей, если в дистиллированной воде присутствует достаточное количество соли или уксусной кислоты в этиловом спирте (когда он используется).

Г.11. Применения

Этот метод применялся для анализа самых разнообразных образцов, включая сыворотку крови [51], муку [52], природные воды [53], гидролизный крахмал [54], сахар [55] и сульфитный раствор в производстве бумаги [56].

Шах и Квадри [57] разработали простое применение определения общего солесодержания с помощью анионообменника к классическому определению азота по Кьельдалю. Они обрабатывали 3 мг образца 0,1 мл концентрированной серной кислоты в запаянной ампуле при $425^\circ C$ в течение 30 мин. После охлаждения ампулу вскрывали, а содержимое нагревали при $90^\circ C$ в течение 5 мин

для удаления сернистого газа. После этого в ампуле содержался только бисульфат аммония и серная кислота. Содержимое ампулы разбавляли и пропускали раствор через колонку с амберлитом IRA-400 в OH^- -форме. Фильтрат содержал один аммиак, который можно определить титрованием кислотой. Однако авторы использовали иодометрическое определение, которое дает шестикратное увеличение чувствительности. Фильтрат пропускали из первой колонки непосредственно в колонку, содержащую смолу в иодидной форме. Несмотря на неблагоприятный коэффициент селективности и то, что аммоний — слабое основание, реакция протекает количественно слева направо



благодаря большому избытку смолы в иодидной форме. Таким образом, фильтрат из второй колонки содержит только иодид аммония. Иодид окисляли до иодата, который определяли иодометрически.

Авторы анализировали повторно шесть чистых органических веществ, содержащих 6—18% азота. Ошибка составляла 0,17%.

Этот метод неприменим к образцам, содержащим металл, гидроокись которого, подобно гидроокиси натрия или кальция, растворима. Гидроокиси этих металлов сопутствуют аммиаку в фильтрате из первой колонки и, превращаясь в иодиды во второй колонке, вносят положительную ошибку. По этой причине сульфат натрия или калия нельзя добавлять для ускорения обработки за счет повышения точки кипения. Ускорение происходило быстро в запаянной ампуле без катализатора.

Д. РАСТВОРЕНИЕ НЕРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ

Хонда и др. [58] сообщили в 1952 г., что сульфат бария постепенно растворяется, если небольшое количество его встряхивают с суспензией катионообменника в H^+ -форме и анионообменника в OH^- -форме. Годом позже Осборн [59], очевидно не знавший предыдущей работы, растворял 250 мг сульфата бария при перемешивании с 10 г сильноокислотного катионообменника и 100 мл воды при 80 °C в течение 12 ч.

Процесс растворения в эксперименте Осборна зависит от реакции обмена между HR и небольшим количеством иона бария в растворе. Удаление ионов бария из раствора вызывает дальнейшее растворение соли до тех пор, пока процесс не закончится. В эксперименте Осборна ионы сульфата и бисульфата накапливались в растворе, уменьшая, согласно произведению растворимости, количество ионов бария в растворе и, следовательно, замедляя растворение. Если используется анионообменник, то сульфат-ионы удаляются из раствора и соль растворяется быстрее.

На кинетику процесса растворения влияют также произведение растворимости соли, коэффициент селективности обменной реакции, соотношение смолы, воды и соли, скорость перемешивания и температура. Гельферих [60] вывел приблизительное уравнение скорости, учитывающее большинство этих факторов. Из него вытекает, что скорость растворения даже в присутствии большого избытка сильнокислотной смолы в H^+ -форме будет очень мала, если не выполняется зависимость $\sqrt[3]{S} \gg 10^{-7}$, где S — произведение растворимости, v — число образующихся ионов. Можно ожидать, что хлорид серебра растворится быстро ($S = 1,8 \cdot 10^{-10}$); Гельферих подсчитал, что для его растворения достаточно трех часов. Можно ожидать, что для бромида серебра ($S = 5,6 \cdot 10^{-12}$) требуется более длительный период, а для иодида серебра ($S = 1,1 \cdot 10^{-18}$) этот метод практически неприменим. Анионы слаборастворимой соли, по-видимому, не соединяются с ионом водорода. Вывод Гельфериха нельзя применять к солям, подобным сернистому железу или хромовокислому свинцу. Эти соли растворяются быстрее, чем предсказывает уравнение.

При использовании сульфополистирольных смол для растворения малорастворимых солей водородная форма более эффективна, чем любая другая. Это, возможно, объясняется тремя причинами: 1) Коэффициент селективности катиона малорастворимой соли по отношению к иону водорода выше, чем коэффициент селективности этого катиона по отношению к иону натрия или другого металла. 2) Так как процесс определяется диффузией, то ему способствует большой коэффициент диффузии иона водорода. 3) В случае карбонатов, оксалатов, фосфатов, сульфидов и других солей, анионы которых обладают основными свойствами, вытесненный водородный ион подавляет концентрацию аниона, т. е. ускоряет растворение. Смолы с иминодиацетатными группами более эффективны в Na^+ -форме (см. стр. 107).

Растворение малорастворимых образцов с помощью сильнокислотной смолы в H^+ -форме представляет две важные возможности для химика-аналитика: 1) Позволяет избегать введения больших количеств посторонних веществ. Например, при разложении пробы сплавлением с карбонатом вводят большие количества натрия или калия, которые осложняют все последующие определения. 2) Применение ионообменного метода позволяет одновременно разделять катионы и анионы. Анионы определяют в фильтрате после смолы, катионы смываются со смолы подходящей кислотой.

Д.1. Применения

Ахмад и Кхундкар [61] растворяли борат кальция, используя водородную форму цеокарба-225.

Книстед и Вале [62] определяли сульфаты в смесях сульфата

и карбоната кальция. Они смешивали 250 мг образца с 50 г смолы в H^+ -форме и 300 мл воды при $90^\circ C$; растворение было полным после 30 мин перемешивания. Смолу отфильтровывали, промывали, а фильтрат титровали гидроокисью натрия, определяя конец титрования по метилоранжу.

При выделении радия в виде сульфата из его радиоактивных продуктов Дедек [63] нашел, что ионный обмен имеет большие преимущества перед методом растворения. Произведение растворимости сульфата радия равно $4 \cdot 10^{-11}$, и, следовательно, при обработке только катионообменником он должен растворяться в приемлемое время. В действительности же Дедек использовал смесь катионообменника в H^+ -форме и анионообменника в OH^- -форме.

Шафер [64] анализировал фосфориты. В пластмассовый сосуд емкостью 100 мл помещали 50 мг образца, 5—10 г цеокарба-225 в H^+ -форме и 35 мл воды при $80^\circ C$, закрывали сосуд и встряхивали в течение ночи без дальнейшего нагревания (за исключением нескольких образцов, богатых алюминием). Затем отфильтровывали и промывали смолу, используя пластмассовую посуду. В отдельных аликвотах фильтрата определяли фосфат- и фторид-ионы спектрофотометрическим методом. Катионы вымывали из смолы соляной кислотой и определяли кальций в элюате. Можно было бы в том же растворе определять другие металлы. Точность метода определения дана в сравнении в табл. 18.

Таблица 18

Анализ фосфоритов
(образец 56В Национального бюро стандартов)

	Содержание, %		
	P_2O_5	F	CaO
Стандартные величины	31,55	3,4	44,06
Данные Шафера	31,57	3,39	44,09
	31,61	3,38	43,98

Брикер и др. [65] рекомендовали ионообменный метод для растворения нерастворимых проб в классическом качественном анализе. Они обрабатывали 50—100 мг неизвестного образца 10 мл воды и 5 г смолы в H^+ -форме в течение 15—20 мин при $60—80^\circ C$. Достаточно указать следующие соединения, которые растворяли, чтобы получить катионы и анионы (исключая реактивы для окисления): $PbSO_4$, $BaCO_3$, CaF_2 , $BaSO_4$, $CaCO_3$, Hg_2Cl_2 , CuO , ZnS , $BiOCl$, As_2O_3 , CdS , $PbCrO_4$, PbO , FeS , HgI_2 .

Вместо обычных сильнокислотных смол в H^+ -форме Рич [66] применял хелатную смолу дауэкс А-1 в Na^+ -форме. Коэффициенты селективности большинства катионов по отношению к иону

натрия для этой смолы больше, чем коэффициенты селективности по отношению к иону водорода для сульфополистирольной смолы. Поэтому не удивительно, что Рич достигал растворения малорастворимых солей с помощью этой смолы быстрее, чем с помощью сильнокислотной смолы. Это следует из данных табл. 19. Известно, что он растворял иодид серебра в течение 1 ч, в то время как,

Таблица 19

Приблизительное время растворения солей при комнатной температуре с помощью дауэкса А-1 (Na^+ -форма)

Соли	Время, мин	Соли	Время, мин
AgCl	30—45	$\text{Mn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$	10—15
AgI	60	PbCrO_4	30
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	15	PbI_2	5—10
BaSO_4	60—360	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	30
CaF_2	60	PbSO_4	5—10
HgI_2	30—40	$\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$	15

согласно уравнению Гельфериха [60], при использовании сульфированной смолы эту соль нельзя растворить в приемлемое время.

Большинство катионов легко вымывается из смолы дауэкс А-1 6 М азотной кислотой. Длительное промывание требуется только для иона серебра. Рич использовал концентрированную азотную кислоту для вымывания ртути и царскую водку или перекись натрия для вымывания хрома. Три последних реагента вызывают частичное или полное разрушение смолы. Возможно, что комплексообразующие реагенты, подобные этилендиаминтетраацетату, будут вымывать эти катионы, не разрушая смолу.

Е. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МИКРОКОМПОНЕНТОВ

Перед аналитиком часто стоит задача определения компонентов, концентрация которых так мала, что обычные методы анализа недостаточно чувствительны и точны. Ионный обмен позволяет избежать этих трудностей.

Е.1. Концентрирование из растворов с невысоким содержанием электролитов

Эта задача очень проста, если имеется водорастворимый образец, не содержащий электролиты в большой концентрации, или если пробу можно быстро растворить, чтобы получить подобный раствор, например, определение примесей металлов в сахарозе.

Этот метод сходен с методом деионизации. Если необходимо определять катионы и анионы, то раствор пропускают через катионообменник в H^+ -форме и анионообменник в OH^- -форме. Сорбированные компоненты затем вымывают из колонок подходящими электролитами. Объем элюата часто составляет лишь 0,01 или меньше первоначального объема.

Ионообменный метод имеет преимущества по сравнению с выпариванием, так как образцы не загрязняются пылью и продуктами растворения посуды. При анализе природных вод в полевых условиях в лабораторию легче доставлять несколько небольших колонок, чем многолитровые пробы. Существенное преимущество ионообменного метода заключается и в том, что можно одновременно отделять катионы от анионов. Определение сульфата более точно, если не присутствуют соосаждаемые катионы, например натрий.

Основной источник ошибки связан с состоянием иона, отличающимся от формы простого иона. Например, ион железа(III) в разбавленном растворе подвергается слабому гидролизу, образуя коллоидную гидроокись железа или основные соли; последние могут быстро пройти через катионообменник. В подобных случаях можно добавить к пробе некоторое количество реагента, чтобы перевести соединение в сорбируемое состояние. (См., например, определение титана в природной воде в гл. 5, разд. Е.1.б.)

Если в одном образце необходимо определить два иона (обозначим их через А и В) и если А сорбируется смолой значительно сильнее В, то размеры колонки нужно выбрать так, чтобы В полностью проходил в фильтрат. В этом случае А поглощается верхней частью колонки; объем раствора, требуемый для его вымывания, обычно так велик, что это до некоторой степени уменьшает преимущества ионообменного метода при концентрировании. В этом случае промывной раствор выгодно пропускать через колонку в обратном направлении: ион проходит только короткий путь по колонке и количественно вымывается малым объемом промывного раствора.

Е.1.а. Анализ озерных вод

Классическим примером концентрирования микрокомпонентов в водном растворе является определение ионов натрия, калия, кальция, магния, хлорид- и сульфат-ионов в озерных водах, осуществленное Найделем [67]. Он пропускал 1—5 л пробы через колонку с амберлитом IR-100 емкостью 30 мл, а затем через такую же колонку с амберлитом IR-4В со скоростью приблизительно 5 л/ч. Катионы вымывали 100 мл 2,5 М раствора соляной кислоты, а анионы 100 мл 0,5 М раствора аммиака при малой

скорости (в течение ночи) и определяли их общепринятыми методами. При определении названных выше ионов, были получены хорошие данные, но для железа и фосфора результаты были очень занижены. Ошибки, возможно, обусловлены наличием комплексов этих элементов с гуминовыми кислотами или белком.

Е.1.б. Определение титана в природных водах

Титан(IV) является элементом, который количественно не удаляется катионообменником вследствие коллоидного состояния. Коркиш [68] добавлял к 1 л анализируемой пробы 10 мл 12 М соляной кислоты, 10 г аскорбиновой кислоты и аммиак для создания рН 4,0—4,5. В этих условиях титан присутствовал в виде анионного комплекса аскорбиновой кислоты. Раствор пропускали через колонку размером 10 см × 0,28 см² с дауэксом 1-X8. Смола поглощала титан вместе с аналогичными комплексными соединениями вольфрама, ванадия, урана, тория и циркония. После перевода смолы в смешанную сульфатно-фторидную форму титан вымывали 60 мл 0,05 М раствора серной кислоты, содержащей 6 мл пергидроля. Остальные металлы оставались в колонке. Титан определяли спектрофотометрически. При определении титана в пределах 10—80 мкг/л ошибка не превышала 0,4 мкг/л.

Е.1.в. Определение иода-131 в питьевой воде

После добавления небольшого количества иодида натрия в качестве носителя, тиосульфата и солянокислого гидроксил-амин для поддержания иода в соответствующей степени окисления (—I) Бентли и др. [69] пропускали 5 л пробы через колонку емкостью 40 мл с деацитом FF (сильноосновной анионообменник). Затем иодид вымывали со смолы и определяли его радиоактивность. При анализе известных образцов степень извлечения достигала 95%, а наименьшая определяемая концентрация равнялась 0,05 пКи/л ($3,1 \cdot 10^{-15}$ М).

Е.1.г. Определение металлов ■ сахарозе

Для этой цели Ногучи и Джонсон [70] растворяли 140 г образца в 1 л воды и пропускали раствор через колонку с дауэксом А-1 в аммониевой форме; металлы сорбировались количественно. Со смолы металлы вымывали 50 мл 2 М раствора соляной кислоты. Фильтрат упаривали досуха, а сухой остаток нагревали для удаления хлористого аммония. В осадке спектрофотометрически определяли несколько микрограммов цинка, железа, марганца и меди.

Е.І.д. Определение стронция-90 в молоке

Так как молоко может содержать различные радиоактивные изотопы, то определение стронция-90 по существу сводится к определению радиоактивности дочернего иттрия-90. Портер и др. [71] выдерживали молоко в течение 2 недель при температуре 1 °С до установления радиоактивного равновесия между стронцием-90 и иттрием-90. Затем добавляли цитрат иттрия в качестве носителя и пропускали 1 л молока через 140 мл смолы дауэкс 50W-X8 в Na^+ -форме и 30 мл смолы дауэкс 1-X1 в Cl^- -форме. На первой колонке сорбировались стронций, калий и кальций, на второй иттрий в виде цитратного комплекса. После промывания колонки водой через анионообменник пропускали 2 М раствор соляной кислоты. Фракция объемом 35 мл содержала весь иттрий. Иттрий осаждали в виде оксалата и определяли радиоактивность осадка. Можно также вымыть радиоактивные катионы из катионообменника и определить их.

Е.І.ж. Определение меди в смазочном масле

Предыдущие примеры сводились к независимому определению микрокомпонентов в водных растворах с помощью ионного обмена. Следующие примеры связаны с обменом в неводных средах.

Бухвальд и Вуд [72] исследовали устойчивость некоторых смазочных масел для двигателей внутреннего сгорания, определяя содержание меди в масле после различного времени работы. При эксплуатации масло подвергается слабому окислению до органических кислот, которые действуют на металлические части двигателя, давая растворимые в масле соли.

Чтобы иметь достаточное количество меди для спектрофотометрического определения, авторы растворяли образцы весом 20 г в 60 мл пропанола-2 и пропускали через колонку с сульфополистирольной смолой в H^+ -форме, приведенной в равновесие с пропанолом-2. Смола сорбировала медь. Затем через колонку пропускали воду, чтобы удалить остаток пробы и пропанол. Чтобы вымыть медь из колонки, использовали разбавленную серную кислоту, и определяли медь спектрофотометрически в фильтрате. Чтобы подготовить колонку для следующего определения, обрабатывали ее водой для удаления серной кислоты и пропанолом-2, чтобы вытеснить воду.

Е.І.з. Определение веществ, содержащих азот, в бензине

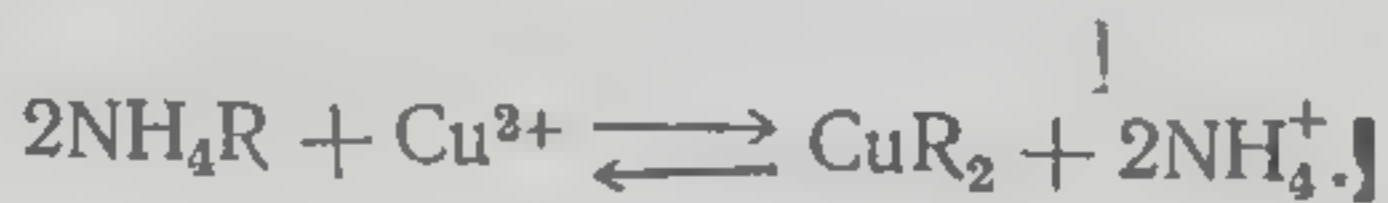
В бензине имеются в значительном количестве азотсодержащие вещества: пиридин, хинолин и их алкильные производные, характеризующиеся основными свойствами. Снайдер и Буэль [73].

пропускали пробы по 500 мл (если бензин содержал азота более 0,2 ч. на млн., использовали меньшие пробы) через колонку со смолой дуолит С-10 в Н⁺-форме, предварительно приведенной в равновесие с метанолом, смола задерживала азотсодержащие соединения. После промывания колонки изооктаном или метанолом, пиридин, хинолин и другие азотсодержащие соединения вымывали из смолы 25 мл 1%-ного раствора этиламина в метаноле. Все азотсодержащие соединения переходили в фильтрат. Исследователи измеряли светопоглощение при 260 мкм. Содержание общего азота в пробе рассчитывали, предполагая, что все азотсодержащие составляющие в бензине имеют одинаковое светопоглощение при той же длине волны. Чтобы подготовить колонку для следующего определения, обрабатывали ее водным раствором серной кислоты, а затем метанолом.

При повторных анализах образца, содержащего азот в количестве 0,041 ч. на млн., было найдено отклонение от стандарта, равное 0,008 ч. на млн. При больших содержаниях азота относительная ошибка метода меньше 10%.

Е.И. Извлечение микрокомпонентов из концентрированных растворов электролитов

Извлечение микрокомпонентов из концентрированных растворов электролитов иллюстрируется на примере концентрирования следов меди при больших концентрациях хлористого аммония. Независимо от исходной формы смола при контакте с раствором быстро переходила в аммониевую форму; большая концентрация иона аммония препятствовала количественному поглощению меди.



Рич [74] пробовал концентрировать 0,0004 М соли меди из 0,1 М раствора хлористого аммония с помощью сульфифенольной смолы. При этом извлекалось только 87% меди. Для других переходных металлов степень извлечения достигала 87 и 96%.

Для концентрирования микроколичеств одного иона в присутствии большой концентрации других ионов необходимо использовать смолу с высоким коэффициентом селективности микрокомпонента по сравнению с макрокомпонентом. Идеальными для этой цели являются хелатные смолы, которые образуют хелаты с микрокомпонентом. Турсе и Риман [75] извлекали 99—99,6% меди из 1 М раствора хлористого аммония, содержащего 0,000016 М меди, с помощью колонки с дауэксом А-1 длиной 1,1—1,7 см при скорости пропуска 3,75 см/мин. Сорбируемая медь легко вымывалась 10 мл 1 М раствора соляной кислоты.

Хелатные
дов марганца
следов кальция
Задача о
чительно ус
чивых хел
делить цез
натрия ра
цеокарб-213
большую ве
эта смола п
вых солей
Еще бо
нента, когд
чаях лучш
(гл. 8).

Е.И. И

Больша
Какихана
менных см
ций. Фуд
гие иссле
число их
Некото
окрашенн
ве тствующ
ную смол
обнаруже
[82]. На
рен суль
каплю ан
раствора
трехвалент
натрия д
спиртсес
рая прсте
лом. В пр
цвет дву
других со
многие со
дельно с а
дартных р
железа.
8—579

Хелатные смолы использовались для концентрирования следов марганца [76] и меди [77] из раствора хлористого натрия и следов кальция из литиевых солей [78].

Задача отделения микрокомпонента от макрокомпонента значительно усложняется, если микрокомпоненты не образуют устойчивых хелатов. Тем не менее, Смэлсу и Салмону [79] удалось определить цезий в океанической воде, где концентрации цезия и натрия равны соответственно $4 \cdot 10^{-9}$ и 0,6 М. Они использовали цеокарб-215, сульфифенольную смолу, имеющую значительно большую величину E_{Na}^{Cs} , чем обычный катионообменник. Позже эта смола применялась для выделения следов цезия из аммониевых солей [80].

Еще более трудной задачей является выделение микрокомпонента, когда макрокомпонент также образует хелаты. В этих случаях лучшим методом является ионообменная хроматография (гл. 8).

Е. III. Качественный капельный анализ на смолах

Большая работа была проделана японскими исследователями Какихана, Като, Мурасе и Фудзимото по использованию ионообменных смол для увеличения чувствительности капельных реакций. Фудзимото написал сбор [81] по этим работам, однако многие исследования в этой области были опубликованы позже и число их слишком велико даже для простого перечисления.

Некоторые из капельных реакций зависят от сорбции сильноокрашенных комплексных ионов анализируемых металлов соответствующей смолой. Желательно использовать слабоокрашенную смолу низкой степени сшитости. Этот метод применяется при обнаружении железа в виде красного дипиридилового катиона [82]. На специальную белую пластинку помещают несколько зерен сульфополистирольной смолы с 2% ДВБ и наносят на них каплю анализируемого раствора. Добавляют по 1 капле 3%-ного раствора солянокислого гидроксиламина для восстановления трехвалентного железа до двухвалентного, 1 М раствора ацетата натрия для создания соответствующей величины рН и 0,5%-ного спиртового раствора дипиридила. После реакции обмена, которая протекает 20 мин, смолу исследуют под увеличительным стеклом. В присутствии железа зерна смолы окрашиваются в красный цвет двухвалентного дипиридилового катиона. В отсутствие других солей метод позволяет определить $5 \cdot 10^{-11}$ молей железа; многие соли уменьшают чувствительность анализа. Если параллельно с анализируемой пробой проводить капельный анализ стандартных растворов, то можно количественно оценить содержание железа.

Примером сорбции окрашенного анионного комплекса является определение титана. При обработке сильноосновного анионообменника 1 каплей анализируемого раствора, 1 каплей 0,2 н. раствора серной кислоты и 1%-ной перекиси водорода, смола становится желтой ■ присутствии титана благодаря сорбции желтого перекисного аниона титана [83].

Другим видом капельного анализа на смолах является предварительная сорбция аниона, который образует сильно окрашенный осадок с анализируемым катионом. При определении кобальта [84] на несколько зерен сильноосновного анионообменника наносится по 1 капле 0,05%-ного раствора нитрозо-R-соли (динатриевая соль 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты), 0,3%-ного раствора ацетата натрия и анализируемого раствора. В присутствии кобальта смола становится красной через 5 мин вследствие осаждения нитрозо-R-соли на поверхности смолы. Так как нитрозо-R-соль сама окрашена, для повышения чувствительности через 5 мин после обменной реакции смолу прогревают с 1 каплей 2 М раствора азотной кислоты, чтобы удалить избыток реагента.

Третий тип капельных реакций на смоле связан с образованием окраски реагента, предварительно сорбированного смолой. При определении нитрит-иона [85] несколько зерен сильноокислотного обменника в H^+ -форме обрабатывают 1 каплей 0,1%-ного раствора *m*-фенилендиамина в 10%-ной уксусной кислоте. Через 10 мин после этого добавляют 1 каплю анализируемого раствора. В присутствии нитрит-иона зерна окрашиваются в оранжевый цвет. Метод можно применять для определения нитрат-иона после предварительного восстановления небольшим количеством активированного порошка цинка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ringborn A., Complexation in Analytical Chemistry, Interscience, New York, 1963, p. 209—219.
- 1a. Cristy G. A., Lembcke R. E., Chem. Eng. Progr., 44, 417 (1948).
2. Schwartz D. P., Pallansch M. J., J. Agr. Food Chem., 10, 82 (1962).
3. Strocchi P. M., Ann. Chim. (Rome), 44, 348 (1954).
4. Davies C. W., Nancollas G. H., Nature, 165, 237 (1950).
5. Powell J. E., Hiller M. A., J. Chem. Educ., 34, 330 (1957).
6. Steinbach J., Freiser H., Anal. Chem., 24, 1027 (1952).
7. Grunbaum B. W., Schoniger W., Kirk P. L., Anal. Chem., 24, 1857 (1952).
8. Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society, Reagent Chemicals, American Chemical Society, Washington, 1960.
9. Ray J. O., J. Inorg. Nucl. Chem., 15, 290 (1960).
10. Cooke W. D., private communication.
11. Goudie A. J., Rieman W., Anal. Chem., 24, 1067 (1952).
12. Holroyd A., Salmon J. E., J. Chem. Soc., 1957, 947.
13. Hayashi K., Danzuka T., Ueno K., Talanta, 4, 244 (1960).
14. Hesse G., Böckel V., Mikrochim. Acta, 939 (1962).
15. Wood T., J. Chromatog., 6, 142 (1961).

16. Odencrantz J. T., Rieman W., *Anal. Chem.*, **22**, 1066 (1950).
17. Capelle R., *Anal. Chim. Acta*, **25**, 59 (1961).
18. Wolszon J. D., Hayes J. R., *Anal. Chem.*, **29**, 829 (1957).
19. Hollander M., Rieman W., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 788 (1946).
20. Samuelson O., *Svensk Kem. Tidskr.*, **52**, 115 (1940).
21. White D. C., *Microchim. Acta*, 254 (1959).
22. Schumann H., Kölling W., *Z. Chem.*, **1**, 371 (1961).
- 22a. Glasoe O. S., *Anal. Chim. Acta*, **28**, 543 (1963).
- 22б. Jeffery P. G., Williams D., *Analyst*, **86**, 590 (1961).
- 22в. Золотавин В. Л., Казакова В. М., *Зав. лаб.*, **31**, 297 (1965).
23. Zachariasen H., Beamish F. E., *Anal. Chem.*, **34**, 964 (1962).
24. Fisher S., Kunin R., *Anal. Chem.*, **29**, 400 (1957).
25. Růžicka J., Stary J., *Talanta*, **10**, 287 (1963).
26. Zeman A., Stary J., Růžicka J., *Talanta*, **10**, 981 (1963).
27. Nelson J. P., Peterson L. E., Milun A. J., *Anal. Chem.*, **33**, 1882 (1961).
28. Jenness R., *Anal. Chem.*, **25**, 966 (1953).
29. Brunisholz G., Genton M., Plattner E., *Helv. Chim. Acta*, **36**, 782 (1953).
30. Hinson W. H., *Spectrochim. Acta*, **18**, 427 (1962).
31. David D. J., *Analyst*, **87**, 576 (1962).
32. Wardi A. H., Stary Z. P., *Anal. Chem.*, **34**, 1093 (1962).
33. Samuelson O., Schramm K., *Z. Elektrochem.*, **57**, 207 (1953).
34. Samuelson O., Sjöström E., Forsblom S., *Z. Anal. Chem.*, **28**, 323 (1955).
35. Carlson R. M., Johnson C. M., *J. Agr. Food Chem.*, **9**, 460 (1961).
36. Bornong B. J., Moriarty J. L., *Anal. Chem.*, **34**, 871 (1962).
37. Goleb J. A., Faris J. P., Meng B. H., *Appl. Spectroscopy*, **16**, 9 (1962).
38. Vámos E., Simon F., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **27**, 347 (1961).
39. Hornstein I., Alford J. A., Elliott L. E., Crowe P. F., *Anal. Chem.*, **32**, 540 (1960).
40. Carruthers A., Oldfield J. F. F., Teague H. J., *Analyst*, **85**, 272 (1960).
41. Fenton J. C. B., *Clin. Chem. Acta*, **7**, 163 (1962).
42. Hutchinson J. H., Labby D. H., *J. Lab. Clin. Med.*, **60**, 170 (1962).
43. Dreze A., Moore S., Bigwood E. J., *Anal. Chim. Acta*, **11**, 554 (1954).
44. Rothbart H., Weymouth H. W., Rieman W., *Talanta*, **11**, 33 (1964).
45. Anderson L. H., *Ark. Kemi*, **19**, 243 (1962).
46. Samuelson O., *Z. Anal. Chem.*, **116**, 328 (1939).
47. Sjöström E., Rittner W., *Z. Anal. Chem.*, **153**, 321 (1956).
48. Samuelson O., *Svensk Kem. Tidskr.*, **58**, 247 (1946).
49. Gustavson K. H., *Svensk Kem. Tidskr.*, **58**, 274 (1946).
50. Djurfeldt R., Hansen J., Samuelson O., *Svensk Kem. Tidskr.*, **59**, 14 (1947).
51. Polis B. D., Reinhold J. G., *J. Biol. Chem.*, **156**, 231 (1944).
52. Pomeranz Y., Lindner C., *Anal. Chim. Acta*, **15**, 330 (1956).
53. Hilfiger J. P., *Chim. Anal.*, **31**, 226 (1949).
54. Maurer M., *Stärke*, **13**, 161 (1961).
55. Pomeranz Y., Lindner C., *Anal. Chim. Acta*, **11**, 239 (1954).
56. Shah R. A., Quadri A. A., *Talanta*, **10**, 1083 (1963).
57. Samuelson O., *Svensk Paperstid.*, **48**, 55 (1945).
58. Honda M., Yoshino Y., Wabiko T., *J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem. Sect.*, **73**, 348 (1952).
59. Osborn G. H., *Analyst*, **78**, 220 (1953).
60. Helfferich F., *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, 1962.
61. Ahmad S. J., Khundkar M. H., *Proc. Pakistan Sci. Conf.*, **12**, Pt. 3, C6-C7 (1960); *Chem. Abstr.*, **56**, 8000g (1962).
62. Kniested H., Wahle J., *Chem. Tech., Berlin*, **13**, 10 (1961).
63. Dedek W., *Z. Anal. Chem.*, **173**, 399 (1960).
64. Schafer H. N. S., *Anal. Chem.*, **35**, 53 (1963).
65. Key P., Sohl E., Tiews R., Bricker C., *J. Chem. Educ.*, **40**, 416 (1963).

66. Rich R., J. Chem. Educ., **40**, 414 (1963).
67. Nydahl F., Proc. Intern. Assoc. Theor. Appl. Limnology, **11**, 276 (1951).
68. Korkisch J., Z. Anal. Chem., **178**, 39 (1960).
69. Bently R. E., Parker R. P., Taylor D. M., Taylor M. P., Nature, **194**, 736 (1962).
70. Noguchi Y. Johnson M. J. J. Bacteriol., **82**, 538 (1961).
71. Porter C., Cahill D., Schneider R., Robbins P., Perry W., Kahn B., Anal. Chem., **33**, 1306 (1961).
72. Buchwald H., Wood L. G., Anal. Chem., **25**, 664 (1953).
73. Snyder L. R., Buell B. E., Anal. Chem., **34**, 689 (1962).
74. Riches J. P. R., Chem. Ind., **1947**, 646.
75. Turse R., Rieman W., Anal. Chim. Acta, **24**, 202 (1961).
76. Imoto H., Bunseki Kagaku, **10**, 124 (1961); Chem. Abstr., **55**, 24383b (1961).
77. Imoto H., Bunseki Kagaku, **10**, 1354 (1961); Chem. Abstr., **57**, 413e (1962).
78. Olsen R. L., Diehl H., Collins P. F., Ellestad R. B., Talanta, **7**, 187 (1961).
79. Smales A. A., Salmon L., Analyst, **80**, 37 (1955).
80. Pratchett A. G., Atomic Energy Research Estab. (Gt. Brit.), R3404 (1961).
81. Fujimoto M., Chemist-Analyst, **49**, 4 (1960).
82. Fujimoto M., Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 283 (1957).
83. Fujimoto M., Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 833 (1956).
84. Fujimoto M., Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 278 (1957).
85. Fujimoto M., Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 600 (1956).

Хромато-
компонент
ления комп
ми. В ионоо
используют
растворенны
фазных ион
(с исключе
растворяющ
ются ионооб
ходит не по

Сущест
чающиеся с
ная, 2) фро

А.И. Эл

Методика
ся в том,
электролита
та; обработк
переведена
элюента.

Затем в верх
шом количес
растворена в
элюент. Пос
ную или авто
Н₂

ТЕОРИЯ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

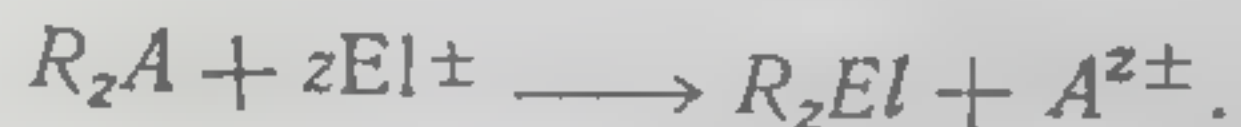
Хроматография — это метод разделения смесей нескольких компонентов, основанный на различии коэффициентов распределения компонентов смеси между подвижной и неподвижной фазами. В ионообменной хроматографии в качестве неподвижной фазы используются вещества, способные к обмену ионов. Поглощение растворенных веществ твердой фазой является результатом межфазных ионообменных реакций. В других видах хроматографии (с исключением иона, с обменом лигандов, высаливающая и растворяющая) в качестве неподвижной фазы также используются ионообменные смолы, однако обмен между фазами происходит не по механизму ионообменных реакций.

А. ВИДЫ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Существуют три вида ионообменной хроматографии, различающиеся способом проведения опыта и назначением: 1) элютивная, 2) фронтальная и 3) вытеснительная.

А.1. Элютивная ионообменная хроматография

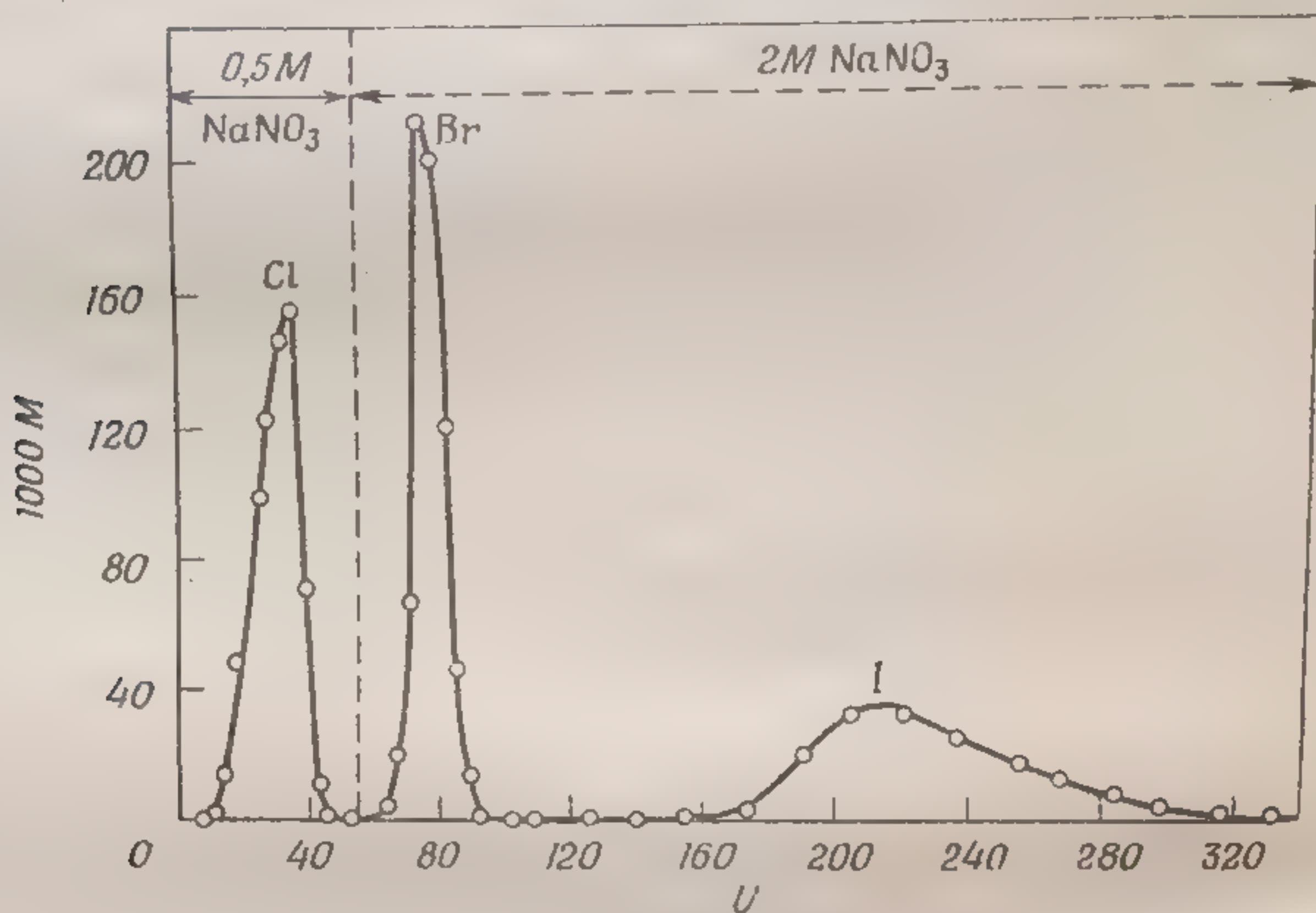
Методика элютивной ионообменной хроматографии заключается в том, что колонку вначале обрабатывают раствором того электролита, который затем будет использован в качестве элюента; обработку проводят до тех пор, пока смола не будет полностью переведена в форму иона, являющегося обмениваемым ионом элюента.



Затем в верхнюю часть колонки вводят пробу, взятую в небольшом количестве и небольшом объеме раствора (лучше, если проба растворена в элюенте). После этого через колонку пропускают элюент. Последний отбирают фракциями и анализируют вручную или автоматически.

На рис. 16 приведены выходные кривые разделения смеси хлорида, бромида и иодида [1]. Хлориды вымывались из колонки первыми 55 мл элюента, бромиды следующими 45 мл, иодиды по-

явились в фильтрате в интервале значений U от 140 до 350 (U — объем элюата, если отсчет начат с момента введения пробы в колонку). Разделение смеси галогенидов можно считать количественным, поскольку при $U = 45$, а также в четырех фракциях между $U = 100$ и 150 галогениды не были обнаружены. Следует заметить, что галогениды в таком опыте были получены не в виде чистых солей, а в виде смеси с нитратом натрия: хлорид в смеси с 0,5 М раствором нитрата натрия, а фракции, содержащие ионы бромидов и иодида, с ~ 2 М раствором нитрата.



Р и с. 16. Выходные кривые разделения смеси галогенидов. Колонка размером 6,7 см \times 3,4 см², с дауэксом 1-X10 (100—200 меш). Промывали 55 мл 0,50 н. нитрата натрия, а затем 2 н. нитратом натрия.

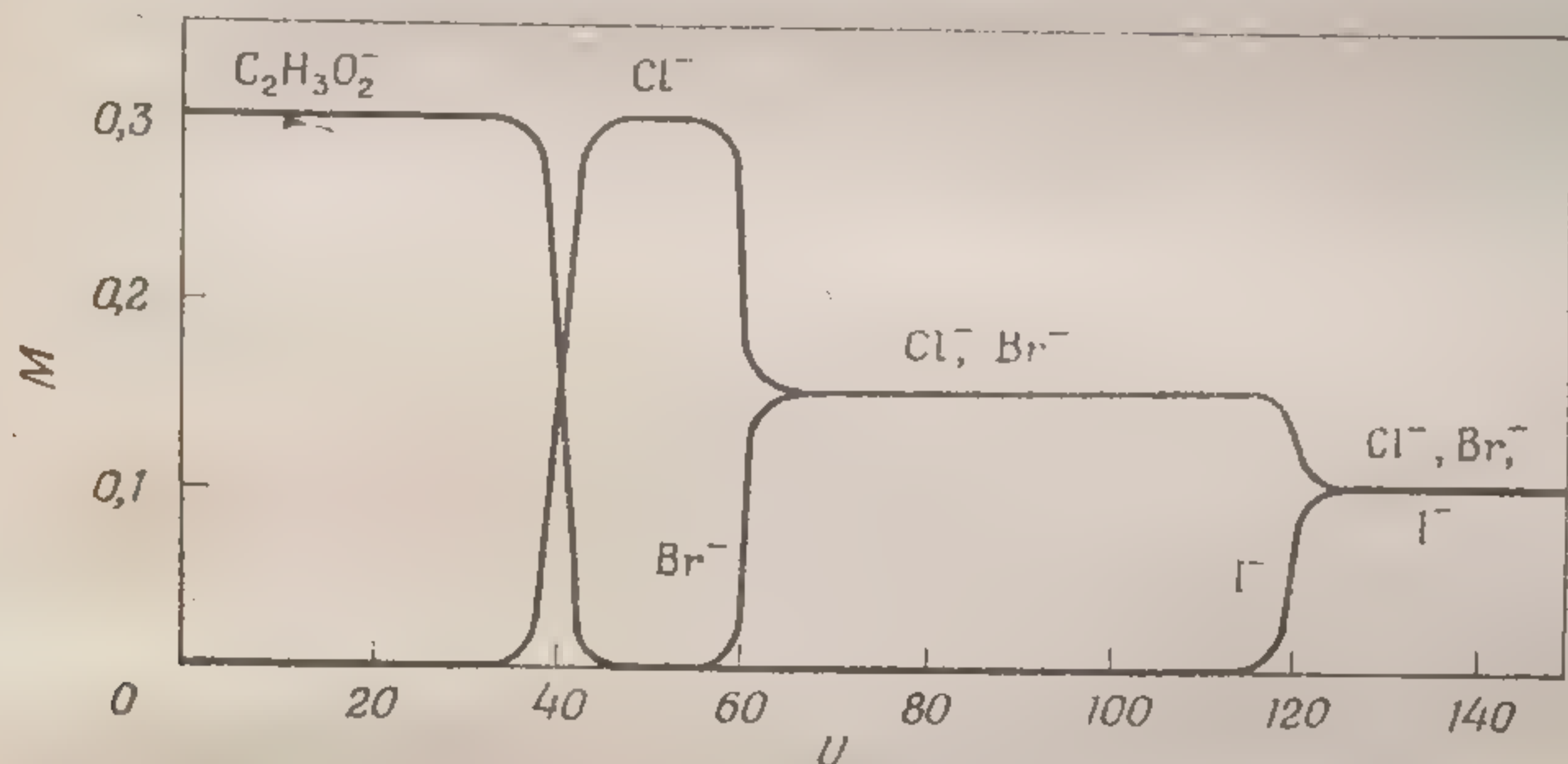
Может возникнуть вопрос, насколько необходимо изменять концентрацию элюента в течение одного опыта. Если использовать только 2 М раствор нитрата натрия, то все выходные кривые будут сдвинуты влево, а выходные кривые хлорида и бромидов будут перекрываться, что свидетельствует о их неполном разделении. Применение только 0,5 М раствора нитрата натрия даст значительный сдвиг вправо выходной кривой иодида и одновременно вызовет такое «размытие» кривой (более чем на 1000 мл по оси U), что аналитическое определение иона иодида станет затруднительным из-за его малой концентрации.

А.И. Фронтальная ионообменная хроматография

При проведении ионообменного динамического опыта по способу, называемому фронтальной хроматографией, смолу переводят сначала в форму того иона, у которого коэффициент селектив-

ности меньше, чем у любого из ионов смеси, подлежащей разделению. Затем через колонку пропускают раствор пробы. В колонку не подают никаких других растворов, кроме раствора разделяемой смеси.

На рис. 17 приведены выходные кривые фронтального разделения смеси 0,1 н. растворов хлорида, бромид и иодида натрия на колонке со смолой в ацетатной форме (количество взятой смолы соответствует 12 мг-экв ее обменной емкости). Так как коэф-



Р и с. 17. Фронтальные выходные кривые смеси галогенидов.

фициент селективности ацетата меньше, чем любого из галогенид-ионов, он вытесняется, и его фронт продвигается по колонке впереди фронтов галогенидов. Почти весь ацетат-ион вытеснится из колонки, прежде чем в элюате появится какой-либо галогенид. Вслед за ацетат-ионом по колонке передвигается фронт хлорид-иона — наименее сорбируемого из галогенидов (имеющего меньший коэффициент селективности); таким образом, за ацетат-ионом в элюате появляется чистый 0,3 н. хлорид натрия. Бромид и иодид двигаются вниз по колонке более медленно; так, бромид появляется в фильтрате при $U = 60$. Концентрация бромид-иона в элюате быстро увеличивается до 0,15 н., в то время как концентрация хлорид-иона симбатно падает до той же величины. Последним выходит из колонки иодид-ион. Его концентрация быстро возрастает до 0,1 н., в то время как концентрация хлорид- и бромид-ионов симбатно падает до того же значения.

Следует отметить, что суммарная концентрация элюата всегда приблизительно равна суммарной концентрации подаваемого в колонку раствора, т. е. в рассматриваемом случае она составляет 0,30 н., и что в конечном итоге элюат будет иметь тот же

состав, что и исходная смесь. Метод фронтальной хроматографии позволяет выделить в чистом виде только один — наименее сорбируемый компонент.

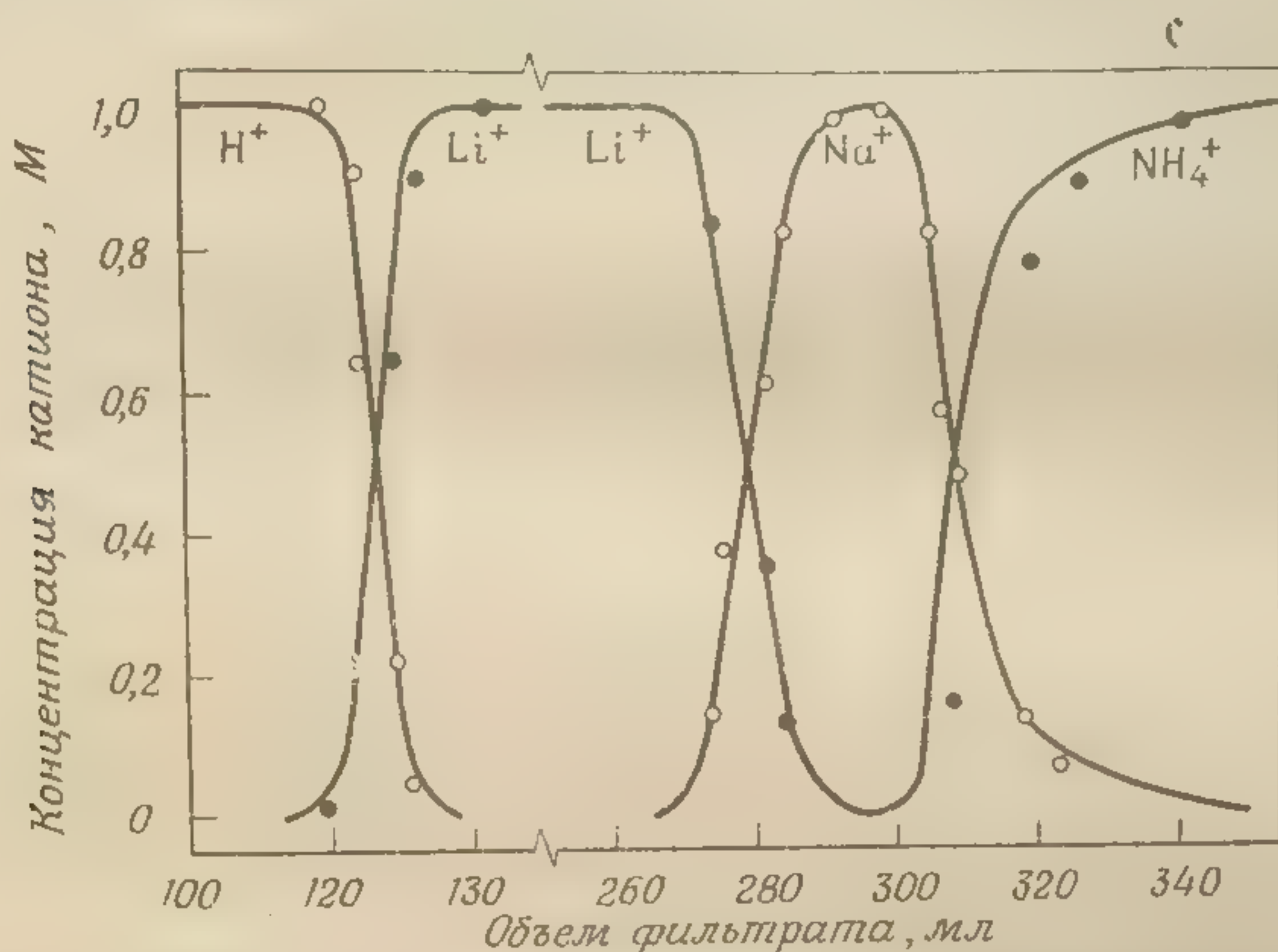
А.ІІІ. Вытеснительная ионообменная хроматография

Вытеснительная ионообменная хроматография имеет общие черты и с элютивной, и с фронтальной ионообменной хроматографией. Вначале смолу переводят в форму иона, имеющего коэффициент селективности меньше, чем коэффициент селективности любого из ионов разделяемой смеси. Затем в колонку подают разделяемую смесь. Количество вводимой пробы в данном методе значительно больше, чем в элютивной хроматографии, и составляет примерно одну десятую обменной емкости колонки. Затем, как и в элютивной хроматографии, через колонку пропускают элюент. Но в этом случае в качестве элюента используется раствор, содержащий ион, коэффициент селективности которого больше, чем у любого из ионов пробы.

В качестве примера можно рассмотреть разделение смеси лития и натрия, проведенное Джоа и Курзье [2]. В этой работе авторы пропускали раствор сульфатов лития и натрия (содержащий значительно больше первого компонента) через колонку ($110 \text{ см} \times 0,79 \text{ см}^2$) с дауэксом-50 (200—400 меш) в H^+ -форме. После того как количество пропущенных через колонку ионов лития и натрия достигало 18% обменной емкости колонки, ее промывали 1,0 н. раствором сульфата аммония. Соответствующие выходные кривые разделения представлены на рис. 18.

Обычно катионит дауэкс-50 лучше сорбирует ионы водорода, чем ионы лития. Однако, если обмен происходит в присутствии сульфат-ионов, наступает обращение селективности вследствие того, что ионы водорода в одной фазе в присутствии сульфат-ионов в значительной мере связываются с ними, образуя бисульфат, и равновесие обмена сдвигается. Поэтому в рассматриваемой системе ион водорода становится наименее сорбируемым и вытесняется со смолы ионами лития и натрия, передвигающимися по колонке вслед за ним. Аналогично ион аммония, имеющий наибольший коэффициент селективности из всех этих катионов, перемещается по колонке вслед за ионами лития и натрия. Таким образом, первой в элюате появляется чистая серная кислота, причем ее концентрация равна концентрации подаваемого в колонку сульфата аммония и составляет 1,0 н. Натрий и литий образуют сначала смешанную зону, а затем постепенно разделяются, поскольку литий, имеющий меньший коэффициент селективности, движется по колонке быстрее, чем натрий. Таким образом, после того как водородные ионы будут вытеснены из колонки, начинают появляться в элюате ионы лития в виде сульфата; большая часть

их не загрязнена ионами водорода и натрия. После того как весь литий будет вытеснен из колонки, в элюате появляются небольшие количества сульфата натрия. Последним выходит из колонки сульфат аммония, его концентрация быстро увеличивается с проскоковой до 1,0 н.



Р и с. 18. Выходные кривые смеси сульфатов лития и натрия при разделении их методом вытеснительной хроматографии.

Если количество смеси, введенной в колонку для разделения, будет гораздо меньше, ион аммония появится в элюате раньше, чем из колонки выйдут остатки лития. В таком случае сульфат натрия в чистом виде получить вообще не удастся.

А. IV. Достоинства и недостатки разных видов хроматографии

Из рассмотренных трех видов хроматографии только элютивная хроматография позволяет количественно разделять смеси на компоненты. Поэтому в количественном анализе элютивная хроматография нашла наибольшее применение. Неизбежное в элютивной хроматографии присутствие во всех фракциях элюата большого количества элюента не является столь уже серьезным недостатком потому, что элюент можно выбирать таким образом, чтобы он не мешал аналитическому определению компонентов разделяемой смеси. Например, нитрат натрия не мешает титрованию галогенидов нитратом серебра. Второе преимущество элютивной хроматографии заключается в том, что при серийном анализе проб не нужна регенерация колонки. В том же примере разделения галогенидов смола после вымывания в фильтрат компо-

нентов смеси оказывается в нитратной форме. В рассматриваемой системе в пространстве между зернами смолы остается раствор нитрата натрия более концентрированный, чем тот, который используется как элюент в начале следующего разделения. Чтобы удалить из колонки этот концентрированный раствор, перед началом следующего опыта достаточно пропустить всего ~ 70 мл $0,50$ М раствора нитрата натрия. Недостатком элютивной хроматографии, малосущественным для аналитической химии, является необходимость введения в колонку небольших проб. Тем не менее концентрация анализируемых элементов в элюате, как правило, вполне достаточна, например для спектрофотометрического определения.

Вытеснительная хроматография, единственная из трех видов хроматографии, позволяет выделить компоненты смеси в чистом виде. Поэтому вытеснительную хроматографию используют главным образом для препаративных целей. Препаративная направленность этого метода связана и с возможностью использования в одном опыте больших навесок. Кроме того, в отличие от элютивной хроматографии здесь допустимы большие скорости течения раствора. К недостаткам вытеснительной хроматографии следует отнести потерю времени, связанную с необходимостью регенерации колонки перед каждым последующим разделением. Например, после разделения лития и натрия методом вытеснительной хроматографии смола оказывается в NH_4^+ -форме. Перед следующим разделением смеси лития и натрия ее необходимо перевести в H^+ -форму. Для этого потребуется довольно много кислоты, поскольку коэффициент селективности иона водорода меньше, чем иона аммония.

Методом фронтальной хроматографии принципиально невозможно разделить все компоненты смеси, но можно получить в чистом виде один наименее сорбируемый компонент, т. е. этот способ имеет ограниченные возможности для разделения.

Б. ЗНАЧЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ

Представим себе аналитика, столкнувшегося с необходимостью разделения смеси двух ионов одинакового заряда (например, катионов) методом элютивной ионообменной хроматографии. Предположим, что в литературе отсутствуют сведения, характеризующие заданную систему. Если не исходить из теоретических представлений, то аналитик будет вынужден работать наугад, проводя огромное число опытов.

В первую очередь из обширного ассортимента торговых марок ионитов, различающихся между собой матрицей, степенью сшитости, типом активных групп и зернением, аналитик должен выбрать ионит, наиболее подходящий для решения поставленной

перед ним
найти экс
подобрать
при рН е
поскольку
при доб
вопрос, и
димо выб

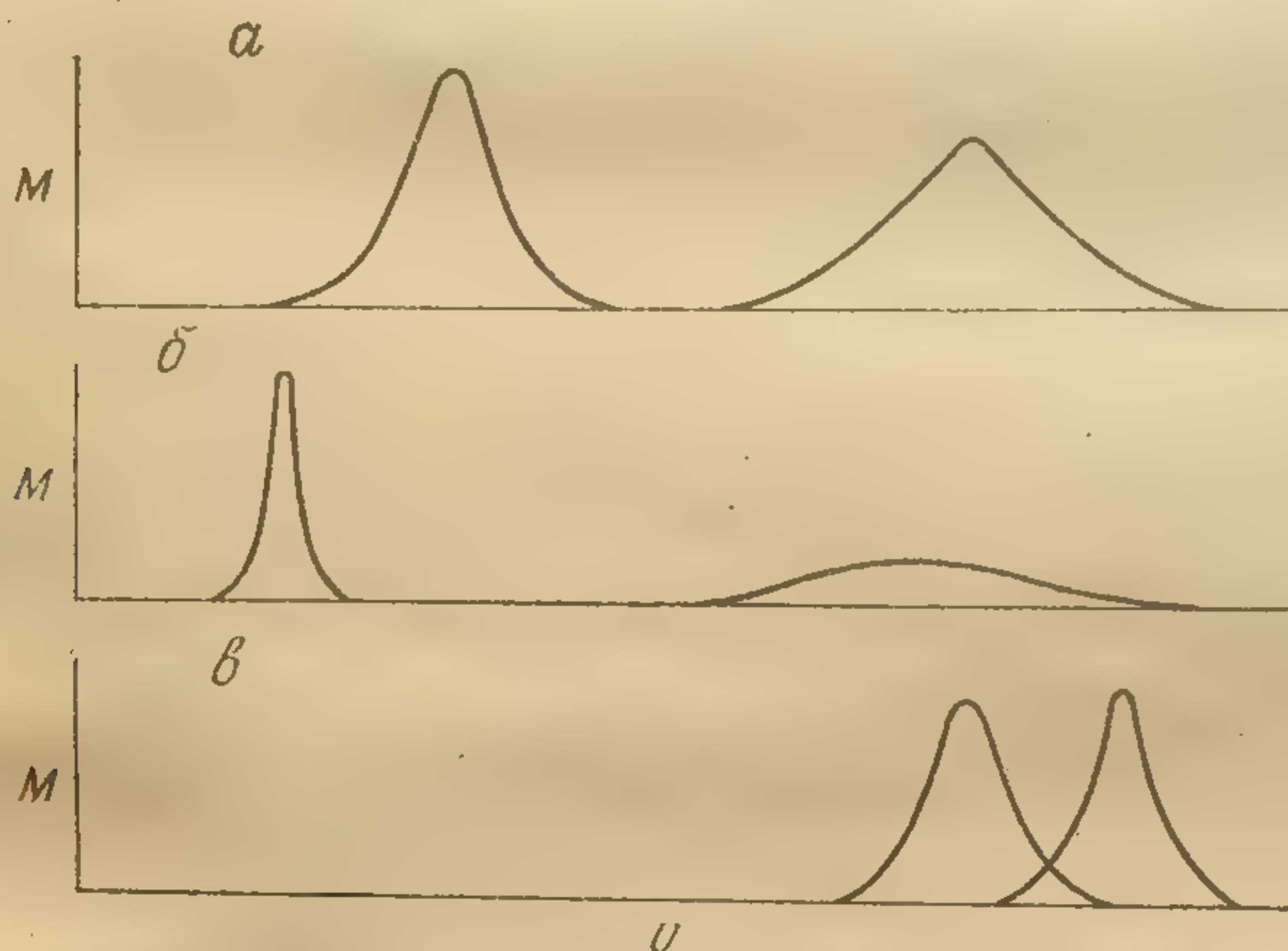
Р и с.

Пред
по разде
они дол
на рис.

Выхо
вые тип
стояние
непроиз
выходны

Мало
быстро
опыта а
и так до
тов. Воз
что впол
ного к

перед ним задачи. Он должен также определить размеры колонки, найти экспериментальным путем наиболее подходящий элюент, подобрать его концентрацию, решить, использовать ли элюент при рН его водного раствора или добавлять буфер. Кроме того, поскольку известно, что эффективность разделения повышается при добавлении комплексообразующего реагента, надо решить вопрос, использовать ли комплексообразующий реагент. Необходимо выбрать также температуру и скорость течения раствора.



Р и с. 19. Выходные кривые разделения двухкомпонентной смеси.

Предположим, что аналитику удалось уже в первых опытах по разделению смеси получить две кривые Гаусса. В принципе они должны соответствовать одному из трех типов, приведенных на рис. 19 [2а].

Выходные кривые типа α означают хорошее разделение. Кривые типа β означают, что разделение количественное, однако расстояние между двумя кривыми слишком велико, что связано с непроизводительной затратой времени и элюента. Перекрывание выходных кривых типа γ указывает на неполное разделение смеси.

Маловероятно, что, выбирая условия опыта наугад, можно быстро получить результат разделения типа α . После каждого опыта аналитик должен менять какое-то из условий элюирования, и так до тех пор, пока не получит удовлетворительных результатов. Возможное число комбинаций условий опыта столь велико, что вполне реальна опасность вообще не довести дела до успешного конца, если не руководствоваться теоретическими предпо-

сылками. Более того, вероятность успеха при работе методом проб и ошибок уменьшается с увеличением числа компонентов в смеси.

Хорошей иллюстрацией может служить тот факт, что до 1954 г., т. е. до того момента, когда было предложено уравнение, учитывающее влияние концентрации и рН элюента на разделение анионов слабых неорганических кислот [3], две школы исследователей в двух различных лабораториях эмпирически пытались разработать метод анализа смесей практически важных соединений — слабо конденсированных фосфатов. Обе группы потерпели неудачу.

Разделение этой смеси, состоящей из шестнадцати анионов, удалось осуществить, только используя теоретические представления [4].

Теория не бесполезна и в том случае, когда аналитик работает по уже известному методу разделения. Это связано с особенностью применения ионообменных смол, характеризующихся тем, что смолы одной и той же марки, например дауэкс 1-X10 (100—200 меш), но разных партий могут несколько различаться по своим ионообменным свойствам. Это становится понятным, если учесть что при синтезе смолы (см. гл. 1) происходит несколько конкурирующих реакций. Поэтому точное воспроизведение опубликованной методики ионообменного разделения смесей еще не гарантирует успеха. Есть примеры, подтверждающие это. Например, в одном случае для разделения смеси галогенид-ионов оказалась достаточной колонка со смолой дауэкс 1-X10 (100—200 меш) длиной 6,7 см (см. рис. 16), а в другом случае [1], когда использовалась иная партия той же смолы, потребовалась колонка длиной 7,3 см. В таких случаях знание теории процесса подскажет аналитику возможные пути изменения условий.

В основу теории элютивной ионообменной хроматографии могут быть положены два различных подхода: 1) теория тарелочного равновесия, или просто теория тарелок; 2) теория массопереноса, или кинетическая теория. Вначале рассмотрим теорию тарелок.

В. ТЕОРИЯ ТАРЕЛОК В ЭЛЮТИВНОЙ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В.1. История создания теории тарелок

Теория тарелок была впервые использована для описания хроматографических процессов Мартином и Синджем в 1941 г. на примере жидкостной хроматографии [5]. Мейер и Томпкинс в 1947 г. показали возможность применения теории тарелок к

ионообменной хроматографии [6]. Дальнейшие успехи в развитии теории тарелок принадлежат Риману с сотрудниками, которыми были выведены уравнения, учитывающие влияние концентрации и рН промывного раствора [3], а также ступенчатые [7] и непрерывные изменения [8] его состава и, кроме того, позволяющие рассчитывать оптимальную длину колонки [3].

В. II. Предпосылки теории тарелок

Вывод уравнений в теории тарелок основан на двух основных допущениях:

1. Колонку полагают состоящей из определенного числа теоретических тарелок; при этом принимается, что равновесие между подвижной и неподвижной фазами устанавливается на каждой тарелке до того, как жидкость переместится на следующую нижнюю тарелку. Так как равновесие достигается довольно медленно, это предположение отвечает действительности только при низкой скорости течения и для смолы с небольшим размером зерен и не сильно сшитой. Теория тарелок сама по себе не позволяет поэтому предсказать максимально допустимые скорости течения раствора и размер зерен смолы. Экспериментальным путем установлено, что для большинства систем наиболее удовлетворительны следующие условия разделения: размер зерен 100—200 меш или еще лучше 200—400 меш, степень сшитости, отвечающая содержанию ДВБ 4 или 8%, скорость течения раствора 0,5 см/мин. Для ионов среднего размера, если их коэффициенты селективности достаточно различаются по величине, скорость течения раствора разделяемой смеси может быть вдвое больше. Напротив, для разделения смесей ионов больших по величине и с близкими ионообменными свойствами целесообразнее использовать смолу, содержащую 2% ДВБ, и проводить процесс разделения при небольших скоростях течения раствора, таких, как, например, 0,2 см/мин.

2. Второе допущение состоит в том, что на любой тарелке в любой момент времени количество обмениваемых ионов пробы значительно меньше, чем количество обмениваемых ионов промывного раствора. Это допущение означает, что вводимая в колонку проба не должна быть большой. Теория тарелок к тому же не в состоянии ответить на вопрос о максимальной величине пробы для каждой заданной колонки. Из опытных данных известно, что для успешного разделения большинства смесей количество пробы не должно превышать количество смолы более чем в 0,01 раза (и то и другое выражено в мг-экв). В случае легкоразделимых смесей это отношение может быть увеличено до 0,1, в случае же трудноразделимых уменьшено до 0,005.

В. III. Уравнение для расчета объема раствора, соответствующего пику выходной кривой

В задачу настоящего раздела входит вывод уравнения, связывающего объем элюата, отвечающего пику на выходной кривой U^* , свободный объем колонки V и коэффициент распределения компонента пробы C . Под коэффициентом распределения понимается отношение количества обмениваемого иона, содержащегося в смоле на каждой тарелке, к количеству его в порции раствора, отвечающей по объему свободному объему тарелки после установления равновесия. Результаты экспериментального определения свободного объема колонки в виде таблицы соответствующих значений рассматриваются на стр. 177.

Предположим, что в колонку введено только v мл раствора пробы, где v — объем порции раствора, отвечающий свободному объему одной тарелки. Хотя это условие не всегда отвечает реальным условиям хроматографирования, отклонение экспериментальных кривых от теоретических не столь уже велико, если принять, что отношение объемов вводимой пробы к объему, соответствующему пику выходной кривой, не превышает 0,01.

Пусть $L_{n,r}$ означает долю обмениваемого иона в растворе на r -й тарелке, после того как в колонку было введено nv мл элюента. Аналогично пусть $S_{n,r}$ — доля обмениваемого иона в смоле на той же тарелке. По определению

$$S_{n,r} = CL_{n,r}. \quad (24)$$

Для самой верхней, так называемой нулевой тарелки, при $n = 0$, что в действительности отвечает той стадии процесса, когда проба уже введена в колонку, но элюент еще не добавлен, имеем

$$\begin{aligned} S_{0,0} &= CL_{0,0}, \\ S_{0,0} + L_{0,0} &= 1. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\begin{aligned} L_{0,0} &= \frac{1}{1+C}, \\ S_{0,0} &= \frac{C}{1+C}. \end{aligned}$$

Введение в колонку первой порции раствора элюента v соответствует передвижению раствора из нулевой тарелки на первую, однако это не означает еще поглощения обмениваемого иона смолой, находящейся на первой тарелке. Соответственно

$$S_{1,0} + L_{1,0} = S_{0,0} = \frac{C}{1+C}.$$

Комбинацией этого уравнения с уравнением (24) получим

$$L_{1,0} = \frac{C}{(1+C)^2},$$

$$S_{1,0} = \frac{C^2}{(1+C)^2}.$$

Аналогично для первой тарелки можно написать

$$S_{1,1} + L_{1,1} = L_{0,0} = \frac{1}{1+C},$$

$$L_{1,1} = \frac{1}{(1+C)^2},$$

$$S_{1,1} = \frac{C}{(1+C)^2}.$$

После введения в колонку 2v мл промывного раствора для нулевой тарелки можно записать

$$S_{2,0} + L_{2,0} = S_{1,0} = \frac{C^2}{(1+C)^2},$$

$$L_{2,0} = \frac{C^2}{(1+C)^3},$$

$$S_{2,0} = \frac{C^3}{(1+C)^3}.$$

Количество обмениваемого иона на первой тарелке складывается из того количества, которое сорбировалось на этой тарелке смолой в результате прохождения предыдущей порции раствора, и количества его в растворе, перенесенном данной порцией с нулевой тарелки. Поэтому

$$S_{2,1} + L_{2,1} = S_{1,1} + L_{1,0} = \frac{C}{(1+C)^2} + \frac{C}{(1+C)^2} = \frac{2C}{(1+C)^2},$$

$$L_{2,1} = \frac{2C}{(1+C)^3},$$

$$S_{2,1} = \frac{2C^2}{(1+C)^3}.$$

На второй тарелке:

$$S_{2,2} + L_{2,2} = L_{1,1} = \frac{1}{(1+C)^2},$$

$$S_{2,2} = \frac{C}{(1+C)^3},$$

$$L_{2,2} = \frac{1}{(1+C)^3}.$$

Продолжая аналогичные выкладки, можно вывести уравнение для расчета доли компонента пробы в любой фазе на любой та-

релке при любом значении n . Результаты таких расчетов для $L_{n,r}$ приведены в табл. 20 для $r = 5$ и $n = 7$. Общее уравнение

Таблица 20

Значения $L_{n,r}$

	$r = 0$	$r = 1$	$r = 2$	$r = 3$	$r = 4$	$r = 5$
$n = 0$	$\frac{1}{1+C}$	0	0	0	0	0
$n = 1$	$\frac{C}{(1+C)^2}$	$\frac{1}{(1+C)^2}$	0	0	0	0
$n = 2$	$\frac{C^2}{(1+C)^3}$	$\frac{2C}{(1+C)^3}$	$\frac{1}{(1+C)^3}$	0	0	0
$n = 3$	$\frac{C^3}{(1+C)^4}$	$\frac{3C^2}{(1+C)^4}$	$\frac{3C}{(1+C)^4}$	$\frac{1}{(1+C)^4}$	0	0
$n = 4$	$\frac{C^4}{(1+C)^5}$	$\frac{4C^3}{(1+C)^5}$	$\frac{6C^2}{(1+C)^5}$	$\frac{4C}{(1+C)^5}$	$\frac{1}{(1+C)^5}$	0
$n = 5$	$\frac{C^5}{(1+C)^6}$	$\frac{5C^4}{(1+C)^6}$	$\frac{10C^3}{(1+C)^6}$	$\frac{10C^2}{(1+C)^6}$	$\frac{5C}{(1+C)^6}$	$\frac{1}{(1+C)^6}$
$n = 6$	$\frac{C^6}{(1+C)^7}$	$\frac{6C^5}{(1+C)^7}$	$\frac{15C^4}{(1+C)^7}$	$\frac{20C^3}{(1+C)^7}$	$\frac{15C^2}{(1+C)^7}$	$\frac{6C}{(1+C)^7}$
$n = 7$	$\frac{C^7}{(1+C)^8}$	$\frac{7C^6}{(1+C)^8}$	$\frac{21C^5}{(1+C)^8}$	$\frac{35C^4}{(1+C)^8}$	$\frac{35C^3}{(1+C)^8}$	$\frac{21C^2}{(1+C)^8}$

баланса можно записать, как

$$S_{n,r} + L_{n,r} = S_{n-1,r} + L_{n-1,r-1}.$$

Уравнение для расчета $S_{n,r}$ и $L_{n,r}$

$$S_{n,r} = \frac{n!}{(n-r)!r!} \cdot \frac{C^{n-r+1}}{(1+C)^{n+1}},$$

$$L_{n,r} = \frac{n!}{(n-r)!r!} \cdot \frac{C^{n-r}}{(1+C)^{n+r}}.$$

Последние два уравнения справедливы, только если $n \geq r$. Очевидно, что и $S_{n,r}$ и $L_{n,r}$ равны нулю, если $n < r$.

Пусть p означает число тарелок в колонке, исключая самую верхнюю тарелку. Тогда для последней тарелки

$$r=p, \quad L_{n,p} = \frac{n!}{(n-p)!p!} \cdot \frac{C_{n-p}}{(1+C)^{n+1}}. \quad (25)$$

При любом
но нулю, если
ся до максиму
почти до нул
Пусть L^*
ветствующее
ных для пра
 $L_{n,p}$ ($n = n^*$)
ний L ($n = n^*$)
мы можем запи

Подстановкой в

По определени

Отсюда

Это уравнени
Оно будет далее
трации и pH эл

При выводе
что C — велич
справедливост
нужные в хро
трацией проми
ионов разделя
через E_1 (пр
допустим, что
ион элюента
нентов в рас
в виду в том ч
анионом, ска
Реакция и
графического

При любых постоянных значениях C и p значение $L_{n,p}$ равно нулю, если $n = 0$. С увеличением n значение $L_{n,p}$ увеличивается до максимума, а затем при достаточно больших n уменьшается почти до нуля.

Пусть L^* означает максимальное значение $L_{n,p}$, а n^* — соответствующее значение n . При достаточно больших p , характерных для практики хроматографии, максимальное значение $L_{n,p}$ ($n = n^*$) отличается от предыдущего и последующего значений L ($n = n^* - 1$ или $n = n^* + 1$) незначительно. Поэтому мы можем записать как достаточно близкое приближение

$$L_{n^*, p} = L_{(n^*-1), p}.$$

Подстановкой в это уравнение уравнения (25) получим

$$n^* = p(1 + C). \quad (26)$$

По определению

$$nv = U, \quad (27)$$

$$n^*v = U^*, \quad (28)$$

$$vp = V. \quad (29)$$

Отсюда

$$U^* = V(1 + C). \quad (30)$$

Это уравнение очень важно для ионообменной хроматографии. Оно будет далее использовано при объяснении влияния концентрации и рН элюента на характер разделения.

В.III.a. Постоянство значения C

При выводе уравнения (30) было принято без доказательства, что C — величина постоянная. Докажем теперь математически справедливость такого предположения. Выведем, например, очень нужное в хроматографии уравнение, связывающее C с концентрацией промывного раствора и коэффициентами селективности ионов разделяемой смеси, обозначив обмениваемый ион элюента через EI (предположим, что он однозаряден). Для простоты допустим, что ни обмениваемый ион пробы A^{+z} , ни обмениваемый ион элюента EI^{\pm} не образуют комплексов ни с одним из компонентов в растворе. Под комплексообразованием здесь имеется в виду в том числе и такой процесс, как реакция между основным анионом, скажем ацетат-ионом, и ионом водорода.

Реакция ионного обмена, протекающая в процессе хроматографического опыта, может быть записана так:



$$E = \frac{[EI^{\pm}]^z [R_zA]}{[A^{\pm}]^z [REI]^z}.$$

В квадратных скобках — молярности ионов в растворе и мольные доли этих ионов в смоле.

Коэффициент распределения по определению

$$C = \frac{wQ [R_z A]}{v [A^{\pm z}]}, \quad (31)$$

где w — вес смолы в граммах (считая на сухую), соответствующий одной тарелке, Q — обменная емкость смолы. Из двух последних уравнений получим

$$C = \frac{wQE [RE]^z}{v [E]^z}.$$

Так как количество введенного в колонку иона исследуемого вещества значительно меньше содержания в колонке обмениваемого иона смолы, одинакового, как уже говорилось с обмениваемым ионом элюента, $[RE] \approx 1$. С другой стороны, очевидно, что $[E]^z$ означает как концентрацию обмениваемого иона элюента в растворе между зернами смолы, так и концентрацию этого иона во внешнем промывном растворе. В то же время $w/v = W/V$, где W — вес смолы (считая на сухую) во всей колонке. Таким образом,

$$C = \frac{WQE}{V [E]^z}. \quad (32)$$

Следовало бы отметить, что z — это заряд обмениваемого иона исследуемой пробы, а не иона элюента.

В любом хроматографическом опыте значения W , Q и V постоянны. Тем самым постоянство C зависит только от постоянства E и $[E]^z$. Ясно, что, если концентрация промывного раствора изменяется во время опыта, значение C тоже меняется, и, значит, уравнение (30) неприменимо.

Так как E зависит от состава смолы (стр. 55) и так как значение $[RE]$ изменяется по мере продвижения по колонке зоны исследуемого иона, можно предположить, что C не является константой. Строго говоря, это верно, но изменение E при правильном проведении опыта очень незначительно, поскольку при значениях $[RE]$ близких к единице, величина $[RE]$ практически постоянна.

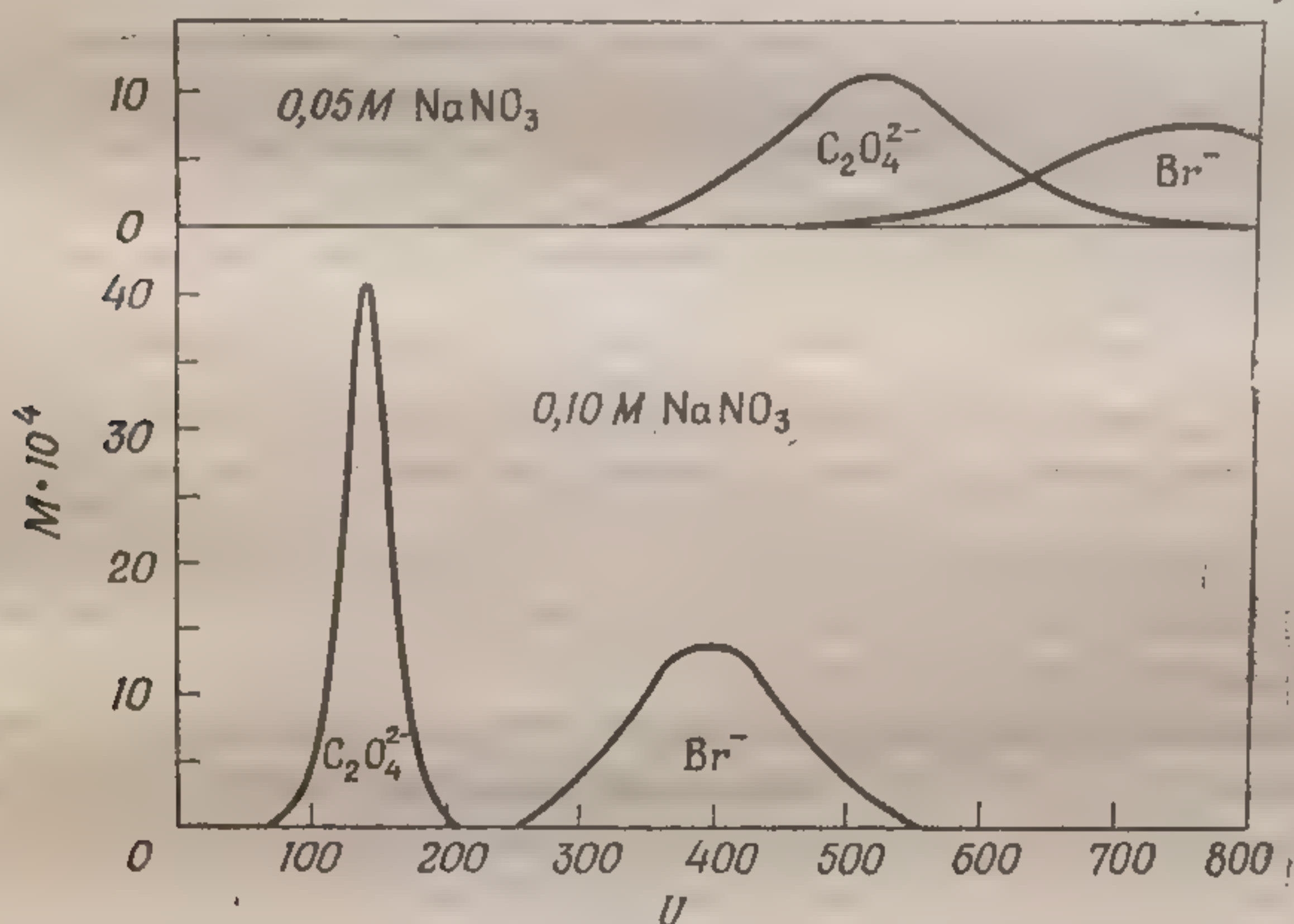
В итоге можно утверждать, что C — величина постоянная, и уравнение (31) справедливо, если во время опыта состав промывного раствора не меняется.

В. IV. Влияние концентрации промывного раствора

На рис. 20 (верхний график) приведены выходные кривые неполного разделения смеси оксалата натрия и бромида калия (каждого иона было введено в колонку по 0,2 мг-экв) на колонке с

анионитом дауэкс 1-X10 (размер колонки $6,7 \text{ см} \times 3,8 \text{ см}^2$, зернение 150—200 меш) при использовании в качестве промывного раствора $0,0500 \text{ M}$ нитрата натрия [8]. На нижнем графике показано хорошее разделение тех же ионов на той же колонке, но при использовании в качестве промывного раствора $0,100 \text{ M}$ нитрата натрия.

Уравнения (31) и (32) отвечают на вопрос о том, почему при изменении концентрации промывного раствора разделение ис-



Р и с. 20. Зависимость степени разделения от концентрации промывного раствора.

ходной смеси ионов стало более полным. Из этих уравнений следует, что

$$U^* = \frac{WQE}{[E]^\pm]^\pm} + V. \quad (33)$$

Так как V обычно значительно меньше, чем первый член правой части уравнения, в качестве приближения можно написать

$$U^* = \frac{WQE}{[E]^\pm]^\pm}. \quad (34)$$

Поскольку произведение WQE , как правило, не зависит от концентрации промывного раствора, из уравнения (34) следует, что увеличение значения $[E]^\pm]$ в два раза вызовет уменьшение объемов раствора, отвечающих максимумам выходных кривых бромидов и оксалатов, соответственно наполовину и на одну четверть. Уравнение (33) позволяет рассчитывать влияние изменения концентрации промывного раствора на положение выходных

кривых более точно, но для его применения требуется знание величины V .

По известным значениям U^* и $[E]^\pm$ из первого опыта (верхний график) определяют величину WQE , и тогда можно рассчитать U^* для любого $[E]^\pm$.

Таблица 21

Влияние концентрации промывного раствора на объем, отвечающий максимуму выходной кривой ($V = 10$)

Ион	0,0500 M NaNO ₃	0,100 M NaNO ₃		
	опыт	опыт	уравнение (33)	уравнение (34)
Br ⁻	760	396	385	380
C ₂ O ₄ ²⁻	515	139	139	129

Из табл. 21 следует, что экспериментальные и расчетные значения U^* достаточно хорошо совпадают между собой. Хотя ошибка в большинстве случаев не превышает 3%, существуют тем не менее системы (исследуемая проба, смола, промывной раствор), для которых расчет по уравнению (33) дает плохое соответствие между рассчитанными и опытными значениями U^* .

Например, в случае хроматографического опыта с иодидом на колонке указанных размеров при промывании ее 2,00 M раствором нитрата натрия $U^* = 220$, из чего следует, что $E = 111$. Легко рассчитать, что при промывании колонки 1,00 M раствором нитрата натрия этому значению E должно отвечать $U^* = 431$. Экспериментально найденное значение U^* было равно при этом 323. Такую разницу можно объяснить только тем, что при изменении концентрации промывного раствора E также изменяется. Это не должно вызывать удивления, поскольку в выражение для коэффициента селективности входят концентрации ионов в смоле и в растворе, а не их активности.

В случае разделения смесей разнозарядных ионов изменение концентрации промывного раствора сильно влияет на степень разделения и может быть использовано для его улучшения. При обмене равнозарядных ионов изменение концентрации промывного раствора не отражается на степени разделения; однако в тех случаях, когда первоначальная концентрация промывного раствора была столь высокой, что значения U^* для ионов разделяемой смеси оказались небольшими и почти равными между собой, промывной раствор разбавляют, что приводит к увеличению объемов выходных кривых ионов и одновременно к увеличению расстояния между максимумами.

Если выходные кривые двух разнозарядных ионов перекрываются, то для улучшения условий вымывания из колонки иона меньшего заряда, выходящего первым, концентрацию промывного раствора следует уменьшать. Например, выходные кривые калия и магния при разделении их на колонке с дауэксом-50 ($V = 31$) с помощью 1,00 М соляной кислоты перекрываются слабо. Калий ($U^* = 85$) появляется в фильтрате раньше магния ($U^* = 120$). При уменьшении концентрации соляной кислоты до 0,700 М разделение становится более количественным; при этом объемы раствора, отвечающие максимумам вымывания ионов разделяемой смеси, равны соответственно 112 и 217.

В.В. Влияние рН промывного раствора

Уравнение (31) и, следовательно, уравнения (32)—(34) неприменимы, если в качестве промывного раствора используют слабую кислоту при низком рН. Рассмотрим вначале случай с одноосновной кислотой НА. Она существует в растворе как в виде НА^- , так и в виде А^- . Поэтому вместо уравнения (31) мы должны написать

$$C = \frac{\omega Q [\text{РА}]}{v [\text{А}^-] + v [\text{НА}]} \quad (35)$$

$[\text{НА}]$ можно исключить из уравнения (35), выразив эту величину через константу диссоциации слабой кислоты K :

$$C = \frac{\omega Q [\text{РА}]}{v [\text{А}^-]} \frac{K}{K + [\text{H}^+]}, \quad (36)$$

где $[\text{H}^+]$ — концентрация ионов водорода в промывном растворе или в растворе, находящемся между зернами сорбента. Далее следует, что

$$C = \frac{\omega Q E}{V [\text{ЕI}^-]} \frac{K}{K + [\text{H}^+]}, \quad (37)$$

$$U^* = \frac{\omega Q E}{[\text{ЕI}^-]} \frac{K}{K + [\text{H}^+]} + V. \quad (38)$$

В случае трехосновной кислоты $\text{H}_3\text{А}$ уравнение (35) видоизменяется в уравнение

$$C = \frac{\omega Q [\text{R}_3\text{А}] + \omega Q [\text{R}_2\text{НА}] + \omega Q [\text{RH}_2\text{А}]}{v [\text{А}^{3-}] + v [\text{НА}^{2-}] + v [\text{H}_2\text{А}^-] + v [\text{H}_3\text{А}]},$$

которое приводит к уравнению

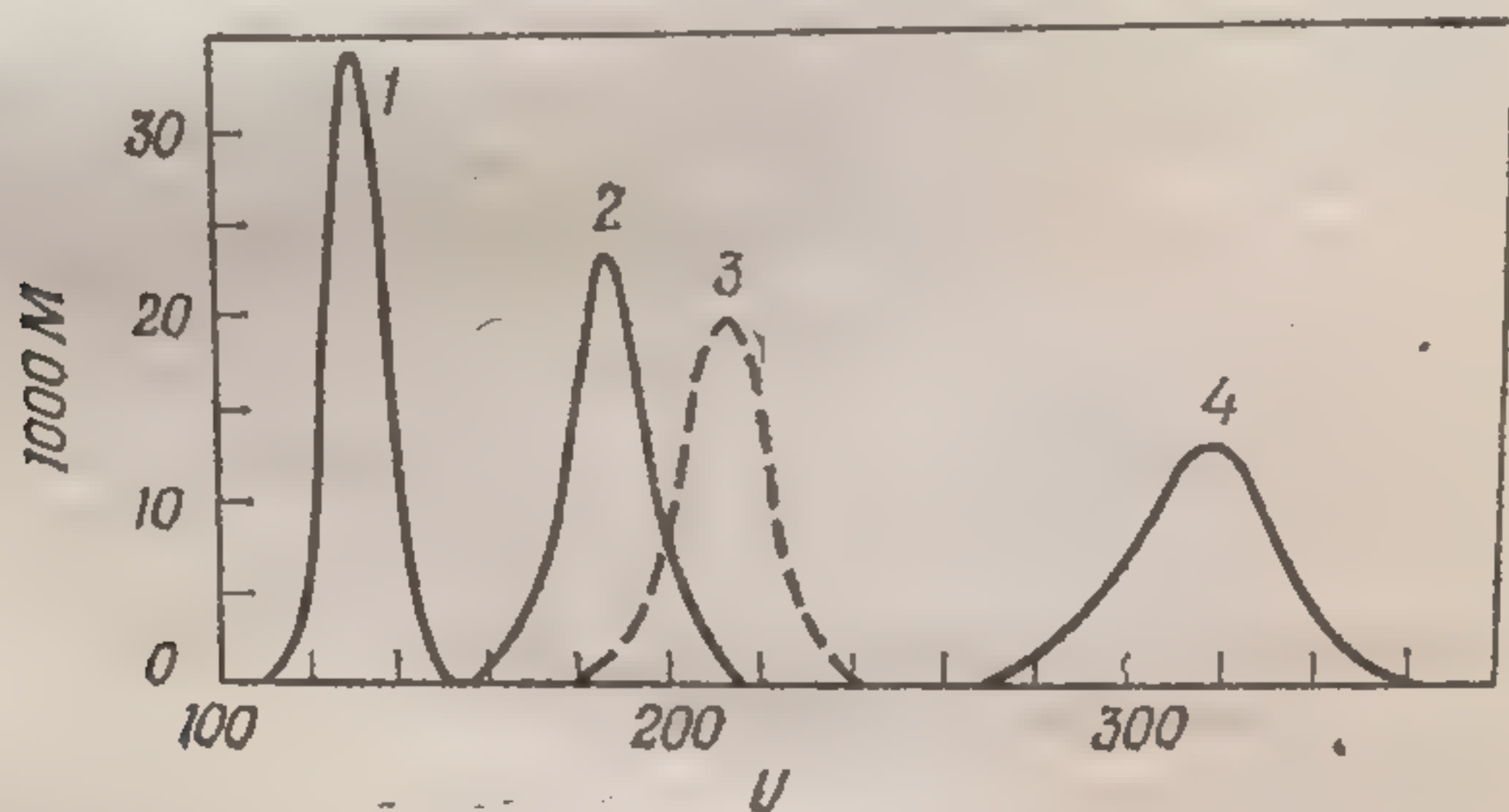
$$C = \frac{\omega Q}{V} \cdot \frac{\frac{E_1 K_1 [\text{H}^+]^2}{[\text{ЕI}^-]} + \frac{E_2 K_1 K_2 [\text{H}^+]}{[\text{ЕI}^-]^2} + \frac{E_3 K_1 K_2 K_3}{[\text{ЕI}^-]^3}}{[\text{H}^+]^3 + K_1 [\text{H}^+]^2 + K_1 K_2 [\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3}, \quad (39)$$

где E_1 , E_2 и E_3 — коэффициенты селективности соответственно одно-, двух- и трехзарядных анионов многоосновной кислоты,

а K_1 , K_2 и K_3 — первая, вторая и третья константы ее ионизации.

Аналогичные уравнения для двух- и четырехосновных кислот здесь не приводятся [3].

Следует отметить две особенности уравнений (37) и (39). Во-первых, при достаточно низкой концентрации иона водорода каждое из этих уравнений превращается в более простое уравнение (32). «Достаточно низкая концентрация ионов водорода» означает, что $[H^+] < 0,01 K$ для одноосновной кислоты или что $[H^+] < 0,01 K_1$ для трехосновной. Во-вторых, положение максимума



Р и с. 21. Зависимость степени разделения от pH промывного раствора. 1 — слабая кислота, $pH = pK - 1,20$; 2 — слабая кислота, $pH = pK - 1,00$; 3 — сильная кислота; 4 — слабая кислота, $pH = pK - 0,70$.

выходной кривой слабой кислоты можно изменить просто путем изменения pH промывного раствора. Поэтому, если выходные кривые двух кислот различной силы перекрываются, то при изменении pH промывного раствора можно добиться более полного разделения.

Это показано на рис. 21. Цифрой 3 обозначена выходная кривая аниона сильной кислоты на анионите, она была рассчитана по уравнениям (30), (33), (52) и (53) при следующих значениях: $WQ = 69,6$, $E_r = 2,00$, $H = 19,1$, $A = 3,80$, $V = 29,0$ $[E] = 1,00$, $p = 400$ и $J = 0,500$ (число миллимолей ионов в пробе). Цифра 2 отвечает выходной кривой слабой кислоты; она была рассчитана по уравнению (38) с дополнительными предположениями, что $E_K = 19,0$ и что $pH = pK - 1,00$. Видно, что эти выходные кривые перекрываются. Однако при уменьшении pH на 0,2 единицы выходная кривая слабой кислоты перемещается в положение 1. Так как изменение pH (другие условия остаются постоянными) не влияет на положение выходной кривой сильной кислоты, при $pH = pK - 1,20$ было получено хорошее разделе-

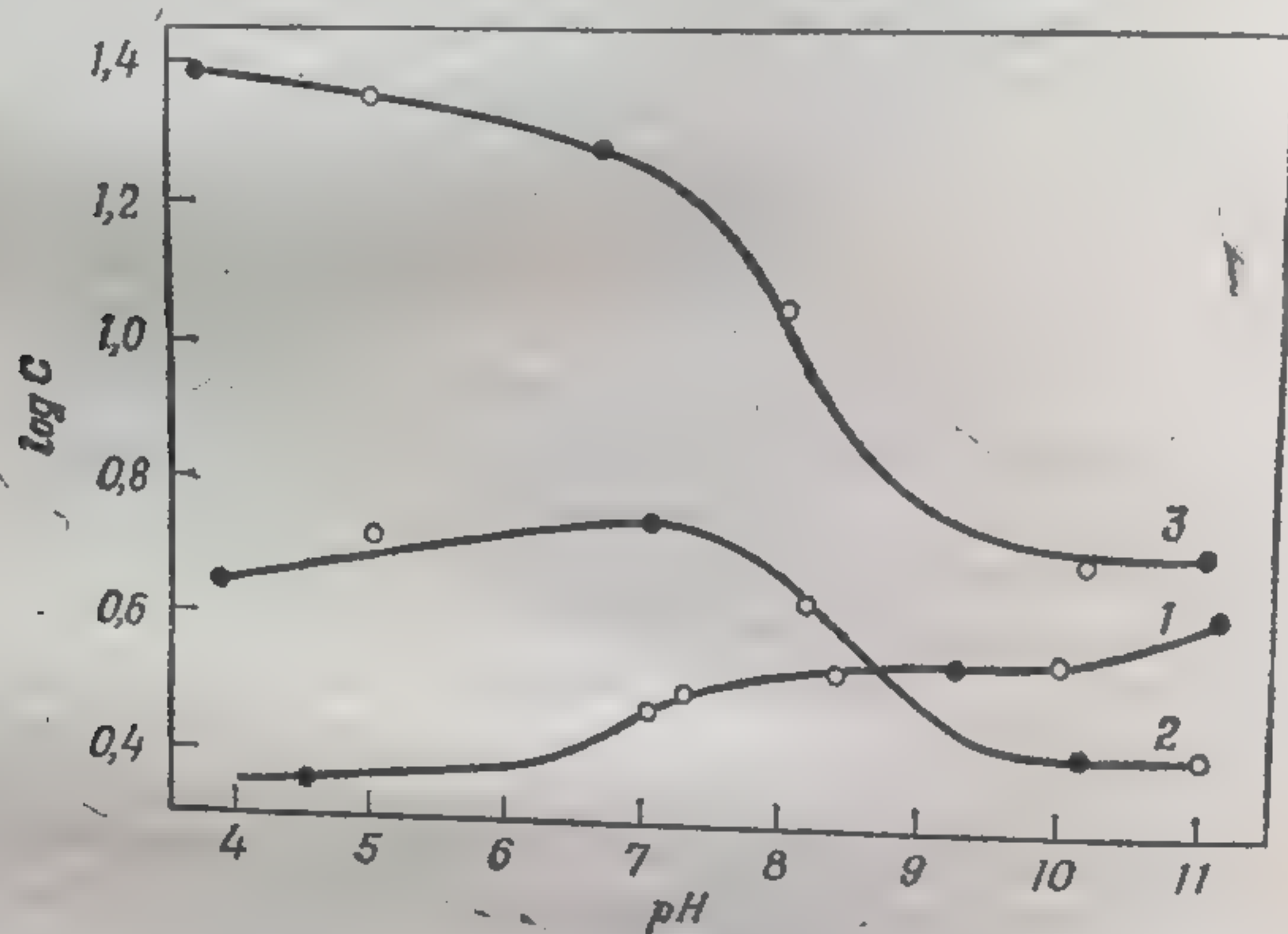
ние. Судя по выходной кривой 4, хорошее разделение получается также при $pH = pK - 0,70$.

Выходные кривые 1, 2 и 4 на рис. 21 еще не являются доказательством достоверности уравнения (38), поскольку они были по нему рассчитаны. Чтобы проверить справедливость таких уравнений, как уравнения (38) и (39), позволяющих предсказать хроматографическое поведение слабых многоосновных кислот в зависимости от pH , был выполнен следующий эксперимент [3].

В колонку с катионитом дауэкс 50-X10 с известными параметрами W , Q и V вводили ортофосфорную кислоту и затем три раза промывали колонку 0,15 М раствором хлорида калия с добавлением буфера, создающего в каждом из трех опытов разное значение pH . Из выходных кривых, полученных в каждом опыте, рассчитывали значение S . Эти три значения S , а также соответствующие значения $[H^+]$ подставляли в уравнение (39), чтобы получить три уравнения, которые решали относительно E_1 , E_2 и E_3 . Затем задавали различные значения концентрации водородных ионов и по уравнению (39) находили для каждого pH соответствующее значение S . Из этих данных была рассчитана выходная кривая 1 на рис. 22. Черные кружки на этой кривой отвечают трем опытам, проведенным для расчета трех коэффициентов селективности. Затем были сделаны опыты при других значениях pH и из выходных кривых были вычислены соответствующие значения S . Эти значения, обозначенные светлыми кружками, хорошо ложатся на кривую, говоря о том, что обмен ортофосфорной кислоты хорошо описывается уравнением (39). На рис. 22 приведены также аналогичные кривые для пирофосфорной и трифосфорной кислот как представителей четырех- и пяти основных кислот. Хотя полное уравнение для пирофосфорной кислоты включает четыре коэффициента селективности, растворы такой кислоты и ее солей в изученном интервале pH содержат незначительное количество одновалентных ионов. Нужно рассчитать поэтому только три других коэффициента селективности, для чего достаточно провести три опыта (на рисунке — черные кружки). Аналогично для трифосфорной кислоты достаточно рассчитать только E_3 , E_4 и E_5 в интервале pH от 3,5 до 11,2.

Уравнения вида (37) и (39), отражающие влияние концентрации ионов водорода в промывном растворе на коэффициент распределения, неприменимы к органическим кислотам, за исключением сильно диссоциирующих органических кислот, таких, как щавелевая. Действительно, объем раствора, отвечающий максимальной концентрации иона, при вымывании многих органических кислот, увеличивается при уменьшении pH промывного раствора, а рассматриваемые уравнения предсказывают противоположное.

При выводе уравнений (37) и (39) было сделано допущение, что сорбция недиссоциированной формы кислоты незначительна. Хотя это предположение вполне допустимо для неорганических кислот, оно неправомерно для кислот органического происхождения, обладающих гидрофобными свойствами. Сорбция недиссоциированной кислоты за счет вандерваальсовых сил в таких случаях проявляется сильнее, чем обмен заряженного аниона кислоты. При уменьшении рН доля недиссоциированной формы кислоты возрастает, что приводит к увеличению S .



Р и с. 22. Зависимость степени разделения от рН промывного раствора.
1 — ортофосфат, промывной раствор 2,5 М Cl^- ; 2 — пиродифосфат, промывной раствор 0,25 М Cl^- ; 3 — трифосфат, промывной раствор 0,15 М Cl^- .

Уместно сказать здесь несколько слов о приготовлении промывных растворов с постоянным рН. Если требуемое рН таково, что его можно создать с помощью аммиачно-аммониевого буфера, то это не представляет никаких трудностей. Например, промывной раствор, представляющий собой 0,15 М хлорид с рН 8,22, готовили [3] путем добавления к раствору 0,14 М по хлориду кальция и 0,01 М по хлориду аммония 15 М раствора аммиака в количестве, достаточном для создания нужного рН (примерно 0,46 мл/л). Этот промывной раствор содержит единственный анион — анион хлористоводородной кислоты.

Приготовление же промывного раствора с рН около 5 представляет собой проблему. Смесь уксусной кислоты и ацетата в большинстве случаев является хорошим буфером для этого интервала рН. Однако добавление ацетатного буфера к раствору хлорида вносит в систему посторонний обмениваемый ион, кон-

куррируемый с анионом
ацетат действует
Тем самым уксусная
промывной раствор
ряют свою прелесть
Существует два
Во-первых, нужно
имеет небольшой кон-
очень хороши буфе-
рых, концентрация
концентрацией осн-
стороны, при сла-
стимо большие изм-
Например [3], пр-
содержащей трифо-
забуферного до
тем возрос до 8,27
7,97. При рН пром-
ионов H_2PO_4^- и HPO_4^{2-}
сильнее, чем ион Cl^-

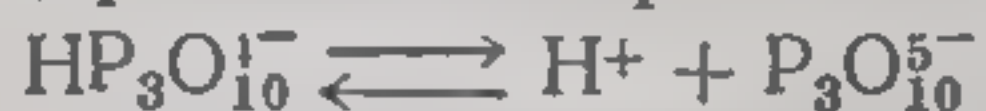
сдвигается сначала
по мере того как
смещается в прот-
конец, после того
рН фильтрата дос-
Если анион Cl^-
зующими свойства-
влияние и на сте-
рассмотрен в сле-

V.VI. Влияние

Рассмотрим
нов A^{+2} и B^{+2} на
зующего комплек-
нитрат аммония.
трате раньше ион-
ваются. Разделе-
будь комплексо-
ния, тартрата,
Катион A^{+2}
сколькими лига-
например,

курирующий с хлорид-ионом и анионом пробы. Другими словами, ацетат действует так же, как дополнительный вытесняющий ион. Тем самым уравнения, связывающие C с концентрациями в промывном растворе обмениваемого иона и иона водорода, теряют свою правомерность.

Существуют два способа избежать такого рода осложнений. Во-первых, нужно выбирать буфер с таким анионом, который имеет небольшой коэффициент селективности. В этом отношении очень хороши буферные растворы на основе ацетат-иона. Во-вторых, концентрация буфера должна быть мала по сравнению с концентрацией основного иона в промывном растворе. С другой стороны, при слабо забуференном растворе возможны недопустимо большие изменения pH в растворе между зернами сорбента. Например [3], при промывании хроматографической колонки, содержащей трифосфат-ион, раствором хлорида калия, слабо забуференного до pH 8,00, pH фильтрата был вначале 8,00, затем возрос до 8,27, после этого упал до 7,88 и снова возрос до 7,97. При pH промывного раствора трифосфат существует в виде ионов $HP_3O_{10}^{4-}$ и $P_3O_{10}^{5-}$. Так как смола сорбирует ион $HP_3O_{10}^{4-}$ сильнее, чем ион $P_3O_{10}^{5-}$, равновесие реакции



сдвигается сначала влево, что приводит к увеличению pH . Затем, по мере того как трифосфат вытесняется из смолы, равновесие смещается в противоположном направлении и pH падает. И наконец, после того как весь трифосфат будет вытеснен со смолы, pH фильтрата достигает pH промывного раствора.

Если анион промывного раствора обладает комплексообразующими свойствами, то pH промывного раствора оказывает влияние и на степень разделения катионов. Этот вопрос будет рассмотрен в следующем разделе.

V.VI. Влияние присутствия в промывном растворе комплексообразующего реагента

Рассмотрим вначале хроматографическое разделение катионов A^{+z} и B^{+z} на катионите с помощью раствора реагента, не образующего комплексы с ионами разделяемой смеси, такого, как нитрат аммония. Предположим, что ион A^{+z} появляется в фильтрате раньше иона B^{+z} , но их выходные кривые сильно перекрываются. Разделение можно улучшить прибавлением какого-нибудь комплексообразующего реагента, например лактата аммония, тартрата, цитрата или этилендиаминтетраацетата.

Катион A^{+z} вступает в обратимую реакцию с одним или несколькими лигандами с образованием ряда комплексов, как, например,



заряд комплекса зависит от зарядов катиона и лиганда, но по величине он всегда меньше z и может равняться нулю или быть отрицательным. Если комплекс не заряжен или имеет отрицательный заряд, он практически не сорбируется смолой, и тогда значение S для иона A^{+z} уменьшается пропорционально доле A^{+z} , превращенной в комплекс; когда катион полностью закомплексован, S становится равным нулю. Вследствие этого добавление комплексообразующего реагента к промывному раствору приводит к сдвигу выходной кривой A^{+z} влево. Даже если комплекс заряжен положительно, он, вероятно, будет иметь меньшее сродство к смоле, чем незакомплексованный катион; и в этом случае добавление комплексообразующего реагента должно сдвигать выходную кривую влево.

Конечно, катион B^{+z} будет, по всей вероятности, тоже реагировать с лигандом, и его выходная кривая будет также смещена влево. Однако, если константы устойчивости комплексов различны, влияние лиганда на выходные кривые двух разделяемых ионов будет различным. К счастью, внутри любой группы катионов увеличение коэффициентов селективности при обмене на сульфополистирольных смолах соответствует уменьшению устойчивости их комплексов с любым общим анионным лигандом. Например, щелочноземельные металлы вымываются хлоридом аммония с дауэкса-50 в последовательности $Ca < Sr < Ba < Ra$, а константы устойчивости их комплексов изменяются в обратном порядке. Таким образом, лиганд добавляют для того, чтобы увеличить расстояние между выходными кривыми, и тем самым улучшить разделение. Сказанное относится и к разделению редкоземельных металлов и актинидов.

Если предположить, что между данным катионом и данным лигандом образуется только один комплекс, то можно сравнительно просто вывести уравнение, связывающее S с коэффициентом селективности катиона, концентрацией лиганда и константой устойчивости комплекса. Хотя уравнение, выведенное с учетом такого предположения, и дает возможность качественно предсказать влияние добавления или изменения концентрации лиганда, однако количественного соответствия с опытом не наблюдается. Это можно объяснить, по-видимому, образованием из данного катиона и данного лиганда не одного, а нескольких комплексов, как, например, в случае лактата кальция ($CaLc^+$ и $CaLc_2$).

Так как большинство анионных лигандов — это анионы слабых кислот, концентрация лиганда в растворе может быть уменьшена путем понижения pH. Тем самым при разделениях смесей в присутствии комплексообразующих реагентов pH является очень важным фактором, влияющим на степень разделения.

Катионы многих переходных металлов могут присоединять сразу несколько анионов с образованием отрицательно заряжен-

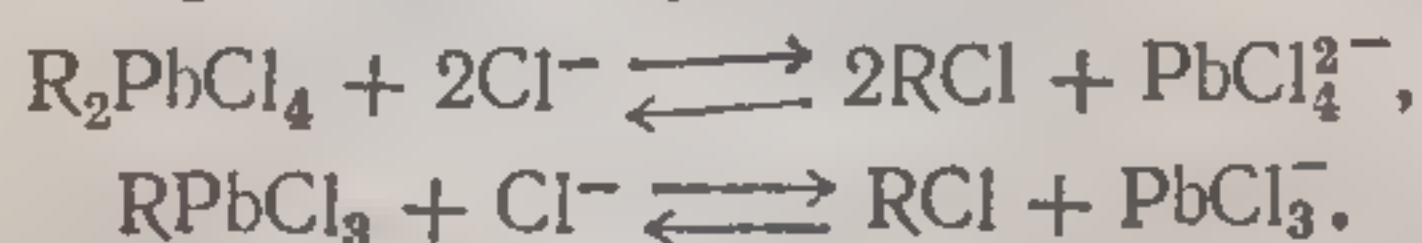
ных комплексов. Сорбируется анионная форма соляной кислоты, не присутствующая в растворе, значения S увеличиваются. По мере увеличения S увеличивается доля достигшего равновесия. В 1,3 М HCl достаточное количество анионов соляной кислоты могут внести незначительное увеличение доли свинца ($PbCl_4^{2-}$) комплексуется анионной формой Доннана обменной реакцией соляной кислоты свинец остается в растворе около 1%. Дальнейшее увеличение S , сдвигает кривую влево.

В работах [1] рассмотрено разделение для многих катионов, имеющих различные степени окисления, образующих комплексы с лигандом. Промывной раствор, содержащий лиганд, должен быть достаточно концентрированным, чтобы обеспечить полное выделение следов.

где K_1 — константа устойчивости комплекса, обозначенная в работе [1].

ных комплексов, например FeCl_4^- или CoCl_3^- . Тогда металл сорбируется анионообменными смолами. Если, например, концентрация соляной кислоты в промывном растворе равна нулю и если не присутствуют никакие другие комплексообразующие реагенты, значения S для свинца(II) на анионите дауэкс 1-X8 равно нулю. По мере того как концентрация соляной кислоты возрастает, S увеличивается. Однако в 1,2 М HCl коэффициент распределения достигает максимального значения 26 [9]. При дальнейшем увеличении концентрации соляной кислоты S уменьшается: в 1,3 М HCl S равно 13.

Достаточно простого уравнения, выражающего связь коэффициентов распределения переходных металлов с концентрацией соляной кислоты, не было получено. Следующие рассуждения могут внести некоторую ясность в понимание этого вопроса. При увеличении концентрации соляной кислоты до 1,2 М возрастает доля свинца в незаряженном (PbCl_2) или анионных (PbCl_3^- и PbCl_4^{2-}) комплексах. Катионный свинец (Pb^{2+} и PbCl^+) не сорбируется анионитом, нейтральный комплекс поглощается по принципу Доннана, а анионные комплексы принимают участие в ионообменной реакции. Поэтому при увеличении концентрации соляной кислоты S возрастает до тех пор, пока хоть малая доля свинца остается в виде катиона. При концентрации соляной кислоты около 1,2 М свинец перестает существовать в виде катиона. Дальнейшее увеличение концентрации соляной кислоты уменьшает S , сдвигая вправо следующее равновесие:

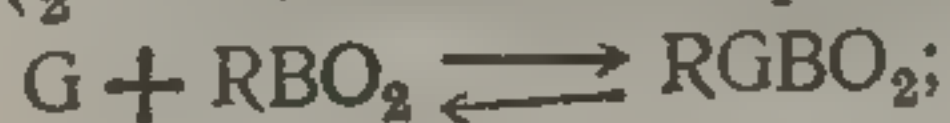


В работах [10—13] можно найти более строгую трактовку рассмотренного вопроса.

Для многих других металлов на графике зависимости S от концентрации соляной кислоты также имеется максимум. Гликоли, имеющие гидроксильные группы у соседних атомов углерода, образуют комплексы с борат-ионом BO_2^- и могут быть разделены методом анионообменной хроматографии [14]. В качестве промывного раствора используют борат натрия $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, содержащий достаточное количество гидроокиси натрия, чтобы предотвратить заметный гидролиз борат-ионов. Для этого довольно необычного вида ионообменной хроматографии было выведено следующее уравнение [15]:

$$\frac{WQ[\text{RBO}_2]}{CV} = \frac{K_1}{K_2} [\text{BO}_2^-] + \frac{1}{K_2},$$

где K_1 — константа устойчивости комплекса GBO_2^- (буквой G обозначен гликоль), K_2 — константа равновесия реакции



$[\text{BO}_2^-]$ — молярность бората натрия в промывном растворе и $[\text{RBO}_2]$ — мольная доля RBO_2 в смоле (меньше единицы из-за присутствия в промывном растворе гидроокиси натрия). Для любых заданных гликоля и состава промывного раствора все величины, входящие в это уравнение, могут быть легко определены, за исключением K_1 и K_2 ; график зависимости $WQ[\text{RBO}_2]/CV$ от концентрации $[\text{BO}_2^-]$ должен быть линейным, и K_1 , K_2 можно рассчитать из отрезка, отсекаемого на оси ординат, и по наклону прямой. Такие графики для пяти исследованных гликолей [15] оказались в соответствии с теорией линейными вплоть до значения $[\text{BO}_2^-]$, равного 0,25.

В.VII. Уравнение выходной кривой

До сих пор мы имели дело с довольно простыми уравнениями, связывающими положение пика выходной кривой с концентрацией и рН промывного раствора. Теперь мы рассмотрим уравнение, в котором отражена зависимость концентрации компонентов в исследуемой смеси в любой фракции фильтрата от объема фильтрата.

Так как раствор попадает в фильтрат из последней тарелки, концентрацию компонентов анализируемой смеси в фильтрате можно выразить через

$$M = \frac{J L_{n,p}}{v}, \quad (40)$$

где J — число миллимолей компонента пробы. Уравнения (25), (27) и (40) дают возможность рассчитать M для любого значения U , если известны или приняты значения C , p , J и v .

Однако уравнением (25) чрезвычайно сложно пользоваться. Лишь очень немногие математические таблицы дают факториалы выше 200. Значения же n почти во всех хроматографических опытах достигают нескольких тысяч.

Математические трудности частично устраняются применением к уравнению (25) аппроксимации Стирлинга

$$y! = e^{-y} y^y \sqrt{2\pi y};$$

тогда

$$L_{n,p} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{n^{n+1/2}}{(n-p)^{n-p+1/2} \cdot p^{p+1/2}} \frac{C^{n-p}}{(1+C)^{n+1}}, \quad (41)$$

$$\log L_{n,p} = (n + 1/2) \log n + (n-p) \log C - 0,39909 - \\ - (n-p+1/2) \log (n-p) - (p+1/2) \log p - (n+1) \log (1+C). \quad (42)$$

Уравнения (41) и (42) тоже не совсем удобны. Чтобы проиллюстрировать это, рассчитаем M для $p = 600$, $C = 9,0000$, $n = 6100$, $v = 0,13300$ и $J = 1,0000$.

$$\log L_{n,p} = 6100,5 \log 6100 + 5500 \log 9,0000 - 0,39909 - \\ - 5500,5 \log 5500 - 600,5 \log 600 - 6101 \log 10,000.$$

$$\log L_{n,p} = 23092,405665 + 5248,32000 - 0,39909 - 20\,573,85018 - \\ - 1668,27\,908 - 6101,00000,$$

$$\log L_{n,p} = -2,76527,$$

$$L_{n,p} = 0,0017168,$$

$$M = 0,011843.$$

Следовало бы заметить, что для получения пяти значащих цифр в конечном значении $L_{n,p}$ нужно использовать для расчета $\log L_{n,p}$ пятизначные таблицы. Это в свою очередь приводит к необходимости использования в некоторых действиях умножения десяти значащих цифр. Отсюда становится ясно, что уравнения (41) и (42) трудоемки для расчета концентрации компонентов анализируемой смеси в любой нужной фракции фильтрата.

Фактически для выражения $L_{n,p}$ достаточно трех значащих цифр. В вышеприведенном подходе $L_{n,p}$ вычислялось до пятой значащей цифры для того, чтобы более точно сопоставить данные, рассчитанные по уравнению (42), и чтобы коротким путем вывести значительно более удобное уравнение (48).

В.VII.a. Уравнение кривой Гаусса

Выходные кривые, получаемые в ионообменном хроматографическом опыте, характеризуемом малыми загрузками, малыми скоростями и мелким зернением, очень похожи на кривые Гаусса или кривые нормального распределения. Более того, при достаточно больших p , типичных для хроматографического разделения, значение M , рассчитанное по уравнениям (42) и (40) для любых p , U , V , C и J , очень близко к значению M , найденному из уравнения Гаусса с правильно подобранными параметрами. Поэтому комбинацией уравнений (40) и (41) с уравнением Гаусса можно вывести достоверное и сравнительно простое уравнение выходной кривой (M как функция U).

Самой простой формой уравнения Гаусса является

$$y = \exp(-x^2)$$

или в наших переменных

$$M = \exp(-U^2). \quad (43)$$

Это уравнение обладает тремя недостатками: 1) Из него вытекает, что U^* , т. е. объем, отвечающий максимуму концентрации выходной кривой, соответствует $U = 0$, что для хроматографического опыта не отвечает действительности. По определению U — объем фильтрата, собранного с момента введения в колонку исследуемого образца. 2) Из уравнения следует, что значение M , отвечающее максимуму выходной кривой, т. е. M^* , должно быть равно единице; фактически же M^* обычно значительно меньше и зави-

сит от J , C и p . 3) В уравнении утверждается независимость ширины выходной кривой от параметров опыта, в то время как на самом деле ширина выходной кривой зависит от C и p (ширину кривых Гаусса следует сравнивать при некотором постоянном значении M^* , обычно это делают при M^*/e). Первые два недостатка уравнения (43) устраняются путем замены U на $U - U^*$ и введением множителя M^* справа от знака равенства. Таким образом, уравнение (44)

$$M = M^* \exp - (U - U^*)^2 \quad (44)$$

достовернее уравнения (43), но еще не отражает изменения ширины зоны во время хроматографического опыта. Такое изменение будет учтено, если ввести соответствующий коэффициент перед членом $(U - U^*)^2$. Определим, каким должен быть этот коэффициент.

Пусть коэффициент будет a^2 , тогда

$$M = M^* \exp \{ -a^2 (U - U^*)^2 \}. \quad (45)$$

Так как в фильтрат в конечном итоге выходит все исследуемое вещество, введенное в колонку,

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} M dU = M^* \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \{ -a^2 (U - U^*)^2 \} dU.$$

Поскольку значение этого определенного интеграла равняется $\sqrt{\pi/a}$,

$$\begin{aligned} J &= \frac{M^* \sqrt{\pi}}{a}, \\ a &= \frac{M^* \sqrt{\pi}}{J}. \end{aligned} \quad (46)$$

Из уравнения (40)

$$M^* = \frac{JL^*}{v}, \quad (47)$$

где L^* — максимальное значение $L_{n,p}$. Поэтому

$$a = \frac{\sqrt{\pi} L^*}{v}. \quad (48)$$

Чтобы определить L^* , перепишем уравнение (41), подставляя L^* вместо $L_{n,p}$ и n^* вместо n . Затем это уравнение скомбинируем с уравнением (26) и получим

$$L^* = \frac{1}{\sqrt{2\pi p C (1 + C)}}. \quad (49)$$

Подстановкой этого выражения в уравнение (48) получаем

$$a = \frac{1}{v \sqrt{2pC(1+C)}}.$$

И, сравнивая его с уравнением (29), получим

$$a = \frac{1}{V} \sqrt{\frac{P}{2C(1+C)}}. \quad (50)$$

Подстановкой a из уравнения (50) и V из уравнения (30) в уравнение (45) получаем уравнение выходной кривой Гаусса

$$M = M^* \exp \left\{ -\frac{p}{2} \left(\frac{1+C}{C} \right) \left(\frac{U-U^*}{U^*} \right)^2 \right\}. \quad (51)$$

Уравнение Гаусса более удобно в логарифмическом виде

$$\log M = \log M^* - 0,217p \left(\frac{1+C}{C} \right) \left(\frac{U-U^*}{U^*} \right)^2. \quad (52)$$

Можно получить еще одно полезное уравнение из уравнений (47), (49), (29):

$$M^* = \frac{J}{V} \sqrt{\frac{p}{2\pi C(1+C)}}. \quad (53)$$

Теперь сравним уравнения (52) и (42) по простоте использования и получаемым результатам. Рассчитаем для этого M по уравнению (52), подставив те же значения, что и в предыдущем расчете (стр. 134): $p = 600$, $C = 9,0000$, $n = 6100$, $v = 0,13300$ и $J = 1,0000$. Из уравнения (29) $V = 79,800$. Из уравнения (53) $M^* = 0,012909$. Из уравнения (26) $n^* = 6000$. Из уравнения (28) $U^* = 798,00$. Из уравнения (27) $U = 811,30$. Окончательно по уравнению (51) $M = 0,011769$. Это значение M удовлетворительно совпадает со значением ($M = 0,011843$), рассчитанным по уравнению (42).

При больших значениях U , т. е. в конце графика, относительная разница определения M по этим двум уравнениям, по-видимому, возрастает. Она будет больше и при малых p , т. е. в случае использования более коротких колонок. С точки зрения теории хроматографии уравнение (41) является более точным, чем уравнение (51) и (52), однако разница в результатах, получаемых по уравнениям (41) и (51)—(52), не столь значительна. При расчетах по уравнению (52) потери значащих цифр не происходит, как в случае уравнения (41); а использование трех значащих цифр в действиях умножения и деления обеспечивает достаточную точность получаемых результатов.

В.VII.6. Расчет числа теоретических тарелок

Число теоретических тарелок можно было бы рассчитать из высоты колонки, если известна высота одной тарелки и если эта высота — постоянная величина. К сожалению, дело обстоит не так. Высота тарелки зависит от природы смолы, скорости течения раствора, температуры, промывного раствора и даже от обмениваемого иона. Поэтому p рассчитывают для каждого опыта отдельно. Для этого снимают выходные кривые, наносят их на график и применяют уравнение (54), которое мы здесь выведем.

Определим U_a как такое U , при котором $M = M^*/e$. Подставляя эти значения U и M в уравнение (51), находим, что

$$\begin{aligned} \exp(-1) &= \exp\left\{-\frac{p}{2}\left(\frac{C+1}{C}\right)\left(\frac{U_a-U^*}{U^*}\right)^2\right\}, \\ -1 &= -\frac{p}{2}\left(\frac{C+1}{C}\right)\left(\frac{U_a-U^*}{U^*}\right)^2, \\ p &= 2\left(\frac{C}{1+C}\right)\left(\frac{U^*}{U_a-U^*}\right)^2. \end{aligned} \quad (54)$$

В.VII.в. Экспериментальная проверка уравнения кривой Гаусса

На рис. 23 приводится довольно типичная выходная кривая хроматографического вымывания одного вещества из ионообменной колонки размером $6,2 \text{ см} \times 3,8 \text{ см}^2$ со свободным объемом $9,0 \text{ мл}$. Кружками обозначены результаты анализа фракций фильтрата. Непрерывная линия, проведенная через эти кружки, представляет собой экспериментальную выходную кривую. При внимательном рассмотрении кривая не вполне симметрична, она имеет небольшой так называемый «хвост», т. е. нисходящая ветвь кривой менее крутая, чем восходящая.

Несмотря на то что кривая не совсем симметрична, сравним ее с идеальной выходной кривой, описываемой уравнением (52). Из опыта $U^* = 133,9$, $M^* = 340 \cdot 10^{-6}$. По уравнению (30) $C = 13,9$. Штриховая горизонтальная линия соответствует $M = M^*/e = 125 \cdot 10^{-6}$. Эта линия пересекает экспериментальную выходную кривую при $U = 121,8$ и $148,5$. Эти значения U являются двумя значениями U_0 . Подстановкой $U_0 = 121,8$ в уравнение (54) получим $p = 230$. Подстановка $U_0 = 148,5$ дает $p = 172$. Если бы выходная кривая была строго симметрична, оба значения p соответствовали бы друг другу более строго. Среднее значение p равно 201, т. е. число тарелок в 1 см равняется 32. В итоге, подставляя $M^* = 340 \cdot 10^{-6}$, $U^* = 133,9$, $C = 13,9$ и $p = 201$ в уравнение (52), можно рассчитать M , соответствующее

любому U . Так получают пунктирную линию на рис. 23. Из рисунка следует, что экспериментальная выходная кривая совпадает с расчетной вполне удовлетворительно.

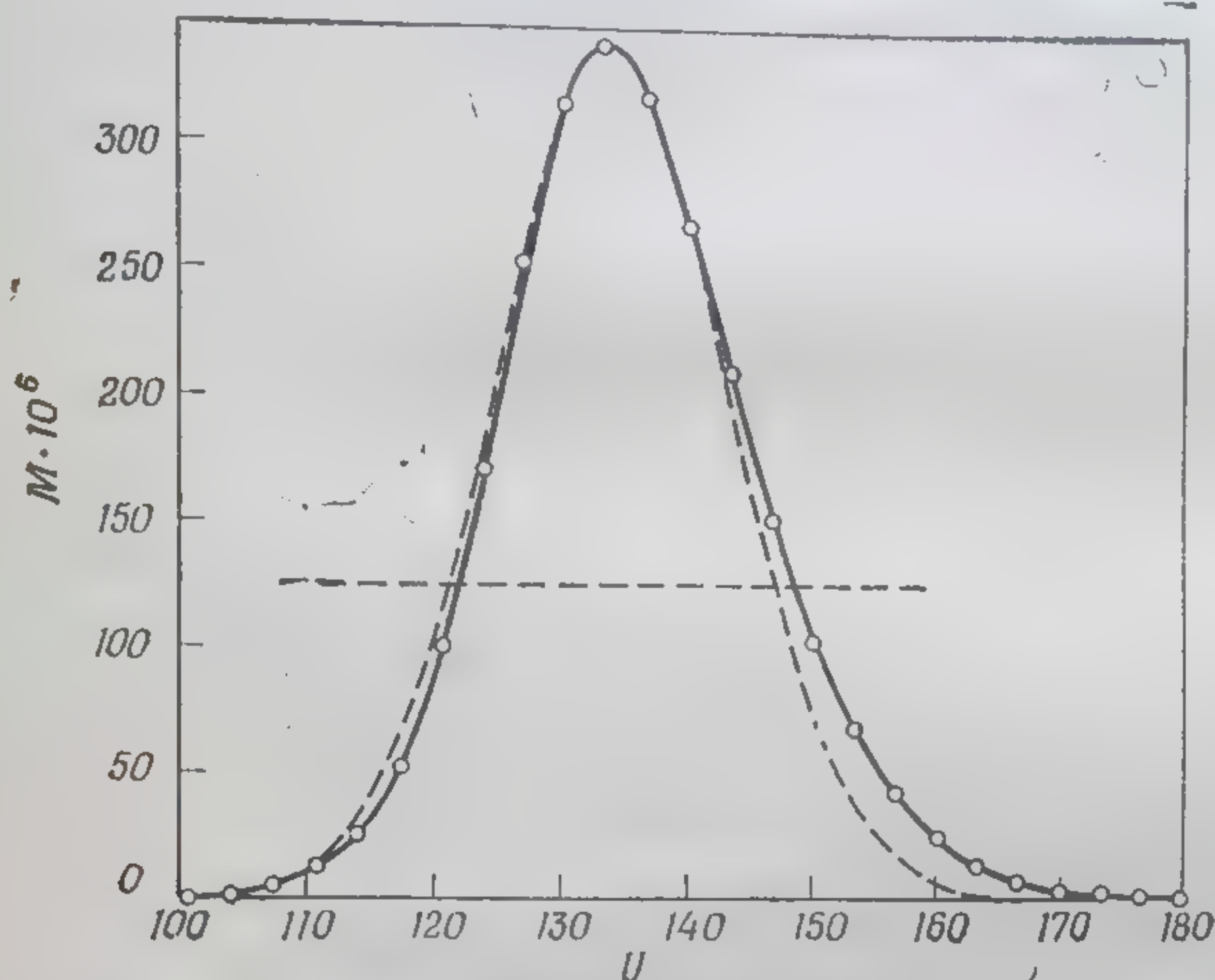


Рис. 23. Сравнение теоретических и экспериментальных выходных кривых.

В. VII. г. Уравнение для расчета необходимой длины колонки

Если выходные кривые двух компонентов перекрываются и теоретически ясно, что разделение нельзя улучшить ни посредством добавления комплексобразующего реагента, ни путем изменения рН или концентрации промывного раствора, остается использовать последнее средство — удлинить колонку. Простое уравнение, вытекающее из уравнений (51) и (30), дает возможность рассчитать ту минимальную длину колонки, которая обеспечивает заданную степень разделения. Рассмотрим пример хроматографического разделения, считающегося количественным, если в исследуемом образце остается 0,05% примеси другого вещества.

Пусть U_1 — такое U , при котором пересекаются выходные кривые анализируемого вещества и примеси, когда в анализируемом образце осталось 0,05% загрязнения. При $U = U_1$ первый компонент пробы (обозначенный индексом 1) вымывается на 99,95%. Сравнивая уравнение Гаусса в обычной записи

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right)$$

с уравнением (51), мы видим, что выражение

$$\left(\frac{U-U^*}{U^*}\right) \sqrt{\frac{p(1+C)}{C}}$$

соответствует x . Из таблиц интегралов вероятности [16]

$$\int_{x=-\infty}^{x=3,29} y dx = 0,9995.$$

Поэтому

$$\left(\frac{U_i-U_1^*}{U_1^*}\right) \sqrt{\frac{p_1(1+C_1)}{C_1}} = 3,29,$$

$$U_i = U_1^* + 3,29 U_1^* \sqrt{\frac{C_1}{p_1(1+C_1)}},$$

Но, с другой стороны, значение U_1 соответствует тому значению U , при котором из колонки вымыто 0,05% второго компонента. Возьмем теперь отрицательное значение корня квадратного и найдем, что

$$\left(\frac{U_2^*-U_1}{U_2^*}\right) \sqrt{\frac{p_2(1+C_2)}{C_2}} = 3,29,$$

$$U_1 = U_2^* - 3,29 U_2^* \sqrt{\frac{C_2}{p_2(1+C_2)}}.$$

Уравнивая затем оба значения U_1 , подставляя $P_1 H$ и $P_2 H$ вместо p_1 и p_2 и решая относительно \sqrt{H} , находим, что

$$\sqrt{H} = \frac{3,29}{C_2 - C_1} \left[\sqrt{\frac{C_2(1+C_2)}{P_2}} + \sqrt{\frac{C_1(1+C_1)}{P_1}} \right]. \quad (55)$$

Так как $C(1+C) \approx C + 1/2$, если C не малая величина, можно удовлетвориться следующим более простым уравнением:

$$\sqrt{H} = \frac{3,29}{C_2 - C_1} \left(\frac{C_2 + 1/2}{\sqrt{P_2}} + \frac{C_1 + 1/2}{\sqrt{P_1}} \right). \quad (56)$$

Относительная ошибка такого приближения составляет 6,1% для $C = 1$, 1,0% для $C = 3$ и 0,11% для $C = 10$.

Если принята допустимая степень загрязнения, [чем 0,05%, используют те же уравнения (55) и (56), заменив в них число 3,29 соответствующим на другое значение интеграла вероятности. Некоторые их значения приведены в табл. 22.

Для иллюстрации расчета необходимой длины колонки рассмотрим разделение смеси яблочной и винной кислот на анионите дауэкс 1-X8, (200—400 меш) при промывании колонки буферным раствором 2,0 М по уксусной кислоте и 0,400 М по ацетату натрия. На колонке размером 6,0 см \times 0,95 см² при скорости течения

раствора 0,5
Из хроматогра
при тех же у

1000 м

Р и

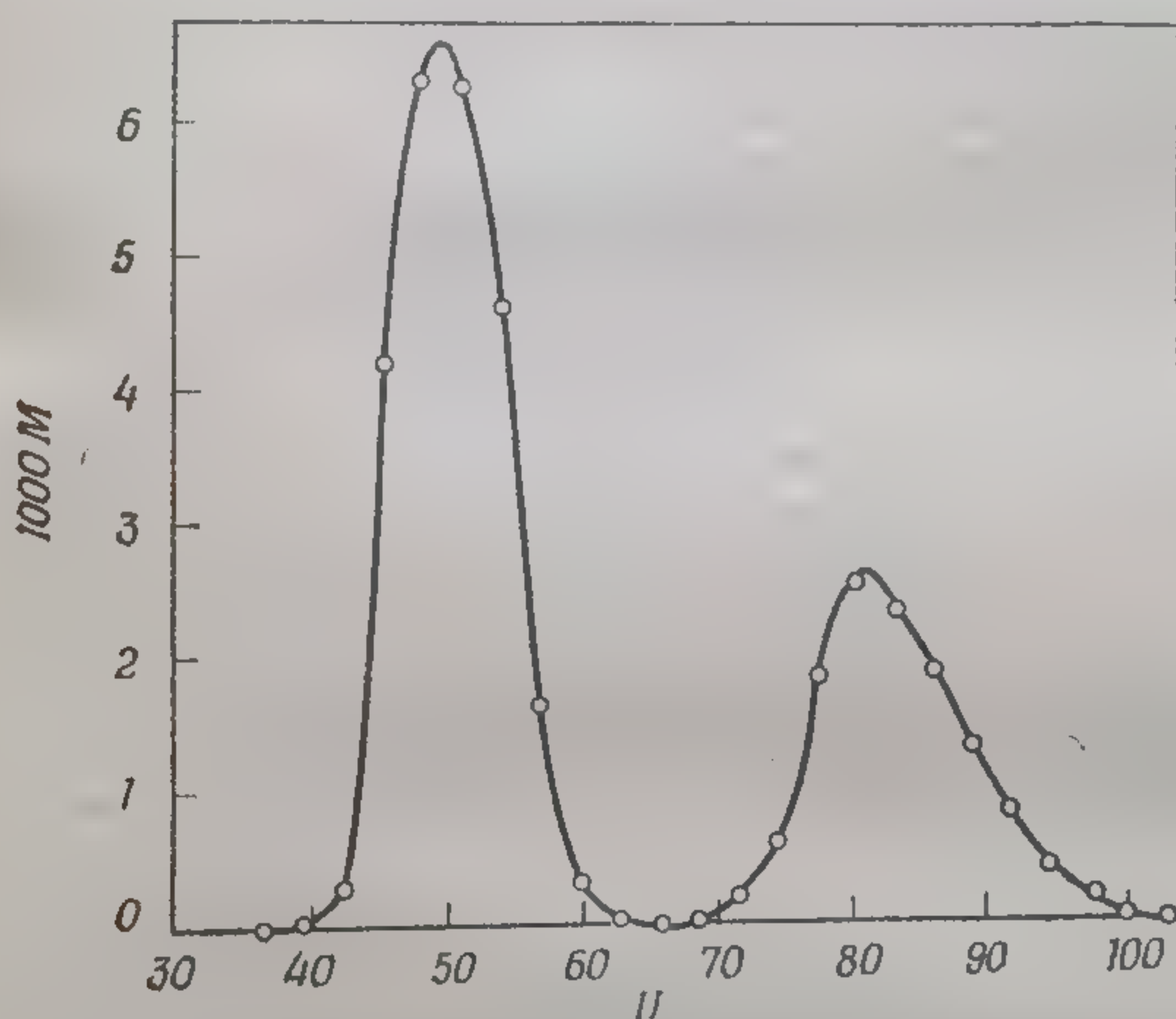
лочной кис
как величи
вольной бли
яблочной к
рН промы

Таблица 22

Значения интегралов вероятности

Допустимая степень загрязнения, %	Значение интеграла вероятности
0,01	3,74
0,02	3,56
0,05	3,29
0,1	3,09
0,2	2,88
0,5	2,58
1,0	2,33

раствора 0,5 см/мин выходные кривые обоих ионов перекрылись. Из хроматографических выходных кривых для отдельных кислот при тех же условиях были рассчитаны $S = 16,2$, $P = 20$ для яб-



Р и с. 24. Разделение смеси яблочной и винной кислот.

лочной кислоты и $S = 25,2$, $P = 34$ для винной кислоты. Так как величины констант ионизации яблочной и винной кислот довольно близки (pK_1 и pK_2 равны соответственно 3,5 и 5,1 для яблочной кислоты и 3,0 и 4,4 для винной кислоты), варьирования pH промывного раствора оказалось недостаточно для полного разделения этой смеси. Поэтому было решено использовать ко-

лонку большей длины. Для ее расчета в уравнении (56) были заменены значения S и R . Тогда

$$\sqrt{H} = 3,10,$$

$$H = 9,60.$$

Рекомендуется рассчитанные значения H умножать на 1,04 или 1,05, чтобы нивелировать возможные ошибки при расчете S и R из опыта, неточности, вызванные введением нескольких приближений при выводе уравнения (56), а также некоторое несоответствие между экспериментальными выходными кривыми и кривыми Гаусса. В рассматриваемом случае была приготовлена колонка длиной 10,0 см, на которой было получено количественное разделение смеси (рис. 24).

Следует подчеркнуть, что смолу, используемую для удлинения колонки (или для приготовления другой более длинной колонки), нужно брать из той же партии, что и смолу для определения S и R , по которым рассчитывают необходимую длину колонки. Как указывалось в разд. Б настоящей главы, смола одной и той же марки, но из разных партий часто заметно отличается по хроматографическим свойствам.

Если выходные кривые двух разделяемых ионов заметно асимметричны, то значение R первого иона нужно рассчитывать только из нисходящей ветви, а значение R второго иона только из восходящей ветви выходной кривой.

Многократное использование уравнений (55) и (56) в лаборатории Рутгера подтвердило их надежность. Эти уравнения можно использовать также для того, чтобы рассчитать, насколько можно укоротить колонку, если расстояние между выходными кривыми больше необходимого, как, например, на графике б рис. 19.

В.VII.д. Уравнение для расчета числа компонентов смеси, которое можно разделить на колонке заданной длины

Чтобы показать возможности этого уравнения, рассмотрим хроматографическое определение солей каждой из кислот, приведенных в табл. 23. Анализ таких смесей проводится методом высаливающей, а не ионообменной хроматографии [18], однако рассматриваемое уравнение применимо для обоих методов. Чистые образцы каждого соединения из табл. 23 хроматографировали на специальной катионообменной смоле; в качестве промывного раствора использовали смесь 4 М хлорида лития с 1 М соляной кислотой. Значения S и R для каждого соединения рассчитывали из выходных кривых. Среднее значение R для всех этих соединений равнялось 20. Произвольно было решено использовать колонку длиной 50 см. Вопрос сводился к тому, сколько компо-

Таблица 23

Значения $\Delta \log C$ для некоторых фосфорсодержащих органических кислот

Номер соединения	Формула соединения	C	$\log C$	$\Delta \log C$
1	H_3PO_4	0,96	-0,018	0,198
2	$CH_3PO(OH)_2$	1,645	+0,216	0,260
3	$HOPO(ONH_3)_2$	2,99	0,476	0,003
4	$CH_3PO(OH)ONH_3$	3,01	0,479	0,215
5	$C_2H_5PO(OH)ONH_3$	4,94	0,694	0,198
6	$C_2H_5PO(OH)OC_2H_5$	7,80	0,892	0,153
7	$C_2H_5PO(OH)OC_3H_7$	11,1	1,045	0,250
8	$CH_3PO(OH)OC_4H_9$	17,8	1,250	

нентов заданной смеси можно отделить друг от друга при хроматографировании в указанных условиях.

Уравнение, которое дает ответ на поставленный вопрос, выводится следующим образом. Уравнение (55) упрощается, если предположить, что $P_1 = P_2 = P$ и что оба значения C значительно больше единицы, так что $(C + 1)C = C^2$. Таким образом,

$$\sqrt{HP} (C_2 - C_1) = 3,29 (C_2 - C_1).$$

Деля на C_1 и решая относительно C_2/C_1 , получаем

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{\sqrt{HP} + 3,29}{\sqrt{HP} - 3,29},$$

$$\Delta \log C = \log C_2 - \log C_1 = \log \left(\frac{\sqrt{HP} + 3,29}{\sqrt{HP} - 3,29} \right). \quad (57)$$

Подставив $H = 50$ и $P = 20$, получим, что правая часть этого уравнения равняется 0,090. Это значит, что если $\Delta \log C$ для любой пары химических соединений значительно больше 0,090, такая смесь при выбранных условиях хроматографического опыта разделяется количественно, если же $\Delta \log C$ значительно меньше 0,090, смесь полностью не разделяется. Приближения, принятые при выводе уравнения (57), значительно снижают его точность. Например, точность уравнения (57) недостаточна, чтобы решить вопрос о том, делима ли смесь соединений с $\Delta \log C = 0,090$ или 0,100.

Обращаясь к табл. 23, можно сделать вывод, что соединения 1, 2, 5, 6, 7 и 8 можно при заданных условиях выделить хроматографически, а выходные кривые соединений 3 и 4 будут сильно перекрываться. Для анализа веществ 3 и 4 из смеси следует поэтому применять другие методы. Приведем здесь методику анализа такой смеси. Фракции фильтрата, содержащие оба вещества 3 и 4, были поделены на две аликвотные части; одну из них обрабатывали персульфатом, чтобы превратить обе кислоты в ортофосфорную, другую — соляной кислотой, чтобы превратить в ортофосфорную кислоту только вещество 3. После этого ортофосфорную кислоту в обеих аликвотах определяли спектрофотометрически, и по этим данным рассчитывали количества обоих анализируемых веществ.

В.VII.e. Выбор соотношения между C_1 и C_2

Очевидно, что степень разделения двухкомпонентной смеси зависит от соотношения C_2/C_1 . Важны также абсолютные значения коэффициентов распределения, как это следует из табл. 24.

Таблица 24

Выбор оптимального соотношения между C_1 и C_2

	а	б	в	г	д	е
C_1	0,125	0,250	0,500	1,00	2,00	4,00
C_2	0,250	0,500	1,00	2,00	4,00	8,00
$C_1 \cdot C_2$	0,0312	0,125	0,500	2,00	8,00	32,00
H (оптим.), см	59,7	35,4	22,6	15,5	12,9	11,4
V_b , мл	119	70,8	45,2	31,0	25,8	22,8
V , мл	46,4	27,6	17,6	12,1	10,1	8,90
P	597	354	226	155	129	114
U_2^* , мл	58,0	41,4	35,2	36,3	50,5	80,1
U_f , мл	60,9	46,1	41,3	45,2	65,6	107
Время, мин	76,2	57,6	51,6	56,5	82,1	134

В каждой из колонок таблицы приведены основные показатели хроматографического разделения смеси двух компонентов. В первых двух строках приводятся значения коэффициентов распределения компонентов. В следующей строке даны произведения двух C . Минимальные высоты колонок, требуемые для количественного разделения, были рассчитаны по уравнению (55) при условии, что $P_1 = P_2 = 10,0$. При расчете объема смолы V_b площадь поперечного сечения каждой колонки принималась равной $2,00 \text{ см}^2$. Свободные объемы колонок определяли из соотношения $V = 0,390 V_b$. Число тарелок P рассчитывали, исходя из $10,0 H$. Для расчета U^* использовали уравнение (30). Предполагали, что хроматографический опыт заканчивался при $U_2 = U_2^*/1000$;

объемы фильтратов U_1 , собранных до этого момента, вычисляли после подстановки этой величины в уравнение (52). В конечном результате рассчитывали время, необходимое для разделения, при предположении, что скорость течения составляла 0,400 см/мин или 0,800 мл/мин.

В каждом случае C_1 и C_2 выбирали так, чтобы $C_2/C_1 = 2,00$. С другой стороны, их значения подбирались так, чтобы произведение $C_1 \cdot C_2$ возрастало от 0,0312 до 32. С увеличением $C_1 \cdot C_2$ наблюдается уменьшение H и, следовательно, V_b , V и p . При этом U_2^* с ростом $C_1 \cdot C_2$ вначале уменьшается, но потом увеличивается. Это объясняется тем, что для хроматографического вымывания веществ, характеризующихся большими C , даже на коротких колонках нужно пропускать много промывного раствора. Характер изменения U_f и времени при изменении $C_1 \cdot C_2$ тот же, что и U_2^* . Минимальная продолжительность опыта соответствует значению $C_1 \cdot C_2$, лежащему между 0,500 и 2,00, т. е. примерно равному единице. Если взять другие значения C_2/C_1 , P , A , V/V_b и другие скорости течения раствора (постоянные для данного опыта), то время, требуемое для осуществления полного разделения смеси, будет иным, чем в колонках табл. 24, но основной вывод останется тем же: для данного отношения C_2/C_1 оптимальное значение $C_1 \cdot C_2$ приблизительно равно единице.

При выборе условий хроматографического разделения смеси двух соединений или ионов аналитик должен иметь в виду, что не только соотношения между C_1 и C_2 , но также и сами значения C_1 и C_2 могут меняться при изменении концентрации, а также иногда и рН промывного раствора или при введении в него комплексообразующего реагента.

Очевидно, что если требуется разделить методом ионообменной хроматографии смесь из трех компонентов, то невозможно иметь большие соотношения C_2/C_1 и C_3/C_2 и одновременно сохранять значения $C_1 \cdot C_2$ и $C_2 \cdot C_3$ близкими к единице, если не изменять состав промывного раствора в процессе хроматографирования. На самом деле при хроматографическом разделении многокомпонентных смесей часто применяется изменение состава промывного раствора. Теория подобных процессов обсуждается в следующем разделе.

В.VIII. Расчет U^* при изменении промывного раствора в процессе опыта

В.VIII.a. Ступенчатое изменение

Рассмотрим хроматографическое разделение многокомпонентной смеси, при котором промывной раствор изменяется один раз в течение опыта. Процесс вымывания всех компонентов, пики

которых вышли из колонки перед заменой раствора, описывается уравнением (30). С другой стороны, с момента изменения промывного раствора изменяются значения C каждого из тех компонентов, пики которых оказались еще не вымытыми (не достигли своего U^*), и поэтому их хроматографическое поведение уже не описывается уравнением (30). Выведем теперь уравнение для расчета U^* таких компонентов.

Пусть U_1 — пропущенный объем первого промывного раствора, а C_1 и C_2 — значения C одного и того же компонента, соответствующие первому и второму промывным растворам.

Если первый промывной раствор пропускался бы до вымывания пика анализируемого соединения, то значения U^* определялись бы уравнением (30).

Высота зоны компонента h_1 , перемещающегося по колонке при промывании первым раствором, равняется общему объему раствора, пропущенному до вымывания пика, если бы использовали только один промывной раствор.

$$h_1 = \frac{U_1}{U_1^* - V} = \frac{U_1}{C_1 V},$$

где U_1^* — это то значение U^* , которое получилось бы при использовании только первого промывного раствора. Высота зоны h_2 , обязанная влиянию второго промывного раствора, равна

$$h_2 = 1 - \frac{U_1}{C_1 V}. \quad (58)$$

Если бы использовали только один второй промывной раствор, то U^* составляло бы

$$U_2^* = C_2 V + V.$$

Однако, когда первая порция второго промывного раствора входит в колонку, свободный объем колонки заполнен первым раствором. Поэтому только $C_2 V$ мл второго раствора оказывает влияние на передвижение пика. Тем самым объем раствора U_2 , необходимый для полного вымывания пика, будет

$$U_2 = h_2 C_2 V.$$

При подстановке уравнения (58) в это уравнение получим

$$U_2 = \left(1 - \frac{U_1}{C_1 V}\right) C_2 V = C_2 \left(V - \frac{U_1}{C_1}\right).$$

Тогда общий объем двух промывных растворов, требующийся для вымывания пика, будет

$$U^* = V + U_1 + U_2 = V + U_1 + C_2 \left(V - \frac{U_1}{C_1}\right). \quad (59)$$

По аналогии можно доказать, что при разделении трехкомпонентной смеси

$$U^* = V + U_1 + U_2 + C_3 \left(V - \frac{U_1}{C_1} - \frac{U_2}{C_2} \right).$$

Вообще, для $n + 1$ промывных растворов и n изменений

$$U^* = V + \sum U_n + C_{n+1} \left(V - \sum \frac{U_n}{C_n} \right); \quad (60)$$

причем суммирование ведется от $n = 1$ до $n = n$.

Уравнения (59) и (60) были впервые выведены Фрейлингом [19] и позднее независимо Брейером [20].

При изменении только концентрации промывного раствора значения U^* , рассчитанные по уравнениям (59) и (60), согласуются с экспериментальными значениями в пределах средней относительной ошибки 2,5%. Вероятно, если изменять рН промывного раствора, придется столкнуться с большим несоответствием, потому что взаимодействие второго (или следующего) буферного раствора со смолой, приведенной в равновесие с первым (или предыдущим) буферным раствором, будет препятствовать необходимому скачкообразному изменению рН.

Желательны такие изменения концентрации промывного раствора в процессе опыта, которые приводят к внезапному скачку соответствующих значений $\log C$ для любого одного и того же раствора. Например, если значения $\log C$ для пяти компонентов смеси для первого промывного раствора составляют $-0,25$; $+0,15$; $0,54$; $0,91$ и $1,03$, то нет никакого смысла в изменении концентрации раствора. С другой стороны, в таких значениях $\log C$, как $-0,21$; $+0,02$; $0,75$; $1,02$ и $1,92$, замечен явный скачок после второго и четвертого компонентов. В таком случае увеличение концентрации промывного раствора после полного вымывания из колонки первого вещества и повторное изменение после вымывания третьего вещества приведет к более полному разделению. (В наших рассуждениях предполагается, что все ионы разделяемых смесей равновалентны.)

В.VIII.6. Градиентное вымывание

Хроматографический опыт, в котором состав промывного раствора изменяется непрерывно, носит название градиентного вымывания. Мы рассмотрим градиентные изменения только в концентрации промывного раствора.

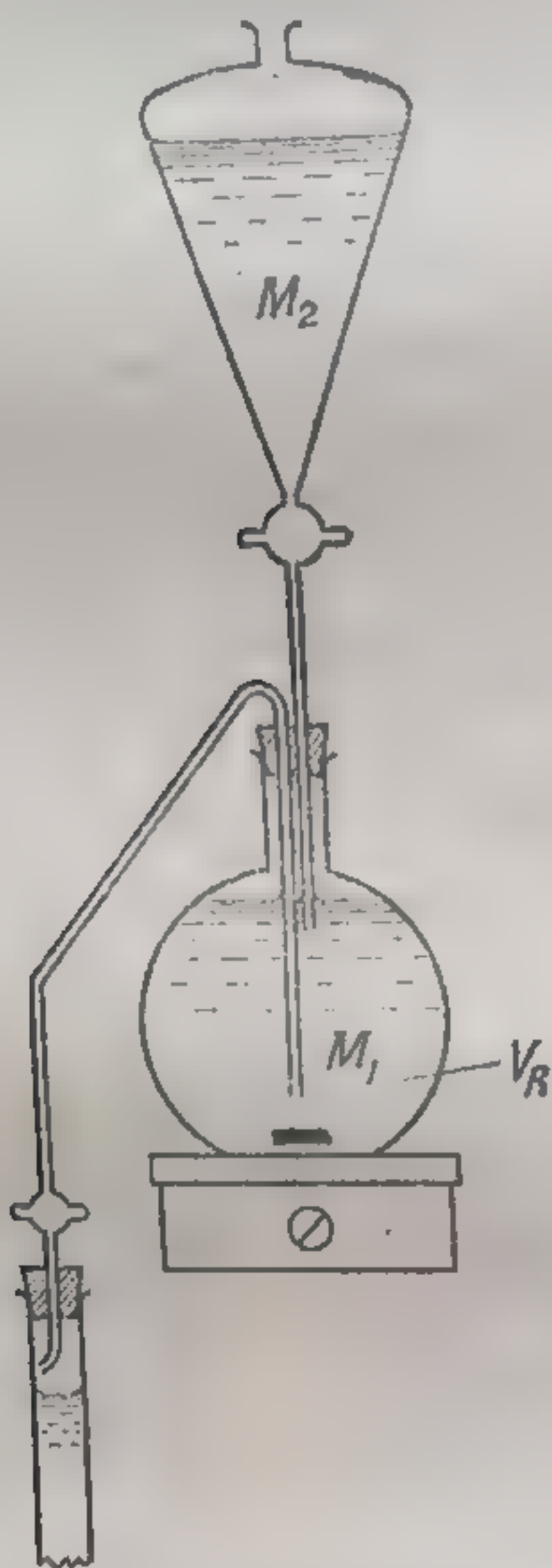
С помощью прибора, снабженного камерой смешения постоянного объема, изображенного на рис. 25, в колонку подается промывной раствор, концентрация которого подчиняется уравнению [21]

$$[E] = M_2 - (M_2 - M_1) \exp(-\Phi/V_R),$$

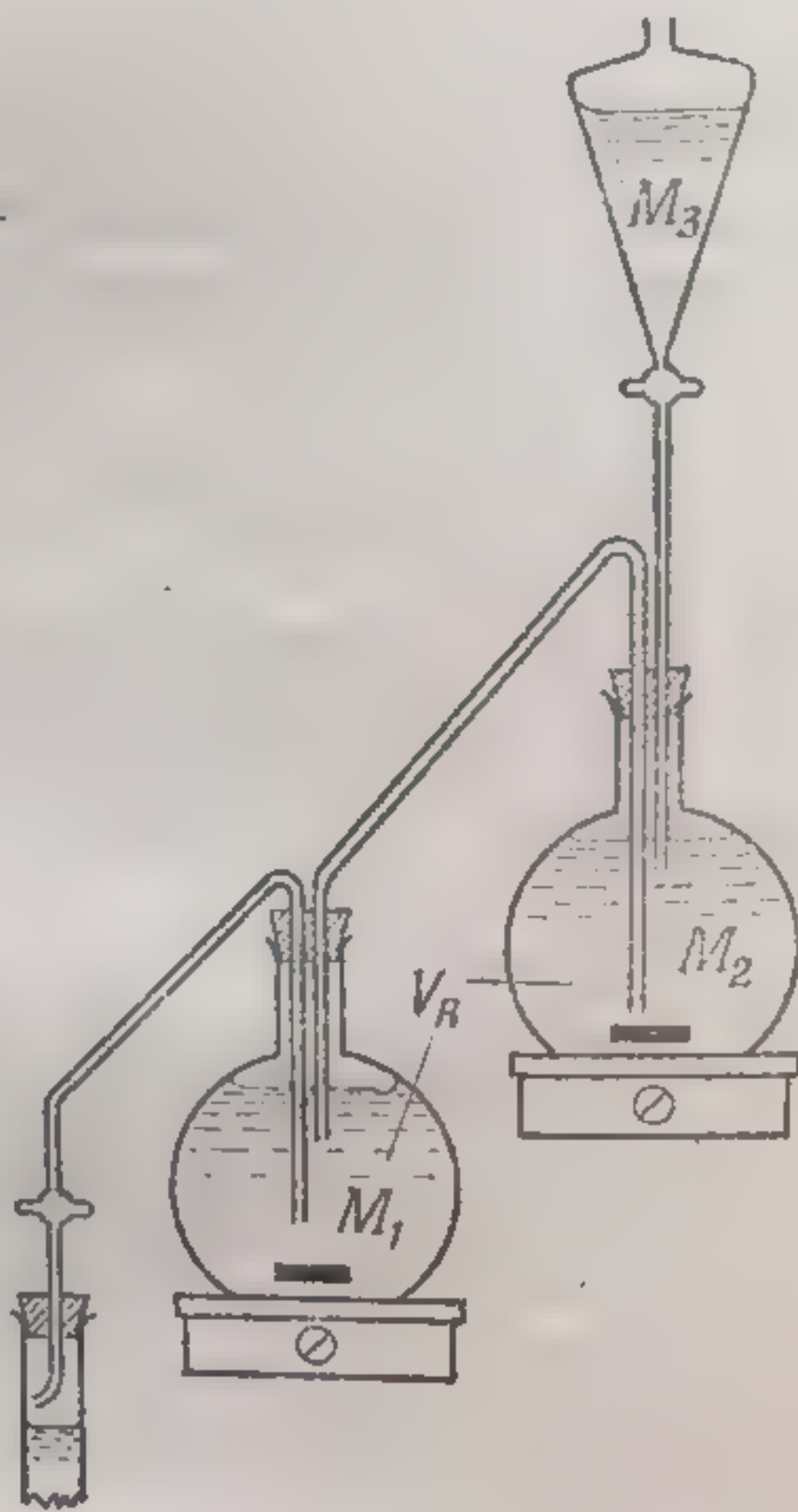
где Φ — объем жидкости, поданной в колонку, M_1 — первоначальная концентрация промывного раствора в смесителе, M_2 — концентрация раствора в верхнем резервуаре и V_R — объем раствора в камере смешения. Когда M_1 равно нулю, это уравнение превращается в

$$[E] = M_2 \{1 - \exp(-\Phi/V_R)\}. \quad (61)$$

Это — уравнение экспоненциального градиента.



Р и с. 25. Прибор для создания экспоненциального градиента.



Р и с. 26. Прибор для создания линейного градиента.

С помощью прибора, показанного на рис. 26, в колонку подается промывной раствор, концентрация которого следует уравнению [21]:

$$[E] = M_3 - (M_3 - M_2) \frac{\Phi}{V_R} \exp(-\Phi/V_R) - (M_3 - M_1) \exp(-\Phi/V_R).$$

Оба смесителя постоянного объема содержат всегда один и тот же одинаковый объем раствора; первоначальные концентрации трех растворов обозначены через M_1 , M_2 и M_3 , как показано на рисунке. Если M_1 равно нулю и если $M_3 = 2M_2$, то уравнение

имеет вид

$$[E] = M_2 \left\{ 2 - \frac{\Phi}{V_R} \exp(-\Phi/V_R) - 2 \exp(-\Phi/V_R) \right\}. \quad (62)$$

Если ввести еще одно ограничение, а именно что $\Phi < V_R/2$, то значения Φ , рассчитанные по уравнению (62), совпадают со значениями, рассчитанными по уравнению (63), с точностью 3%.

$$[E] = \Phi M_2 / V_R. \quad (63)$$

Хотя были изобретены и другие приборы для создания градиентов, описываемых иными уравнениями, экспоненциальные и линейные градиенты, выражаемые уравнениями (61) и (63), являются наиболее важными, поэтому только они и будут обсуждаться.

Скорость движения пика исследуемого вещества по колонке зависит от концентрации промывного раствора, используемого для вымывания этого пика. Эту концентрацию можно рассчитать по уравнению (62) и (63), тогда Φ будет обозначать объем промывного раствора, который прошел через колонку вместе с пиком, т.е. $\Phi = U - V'$, где V' — свободный объем колонки выше зоны исследуемого вещества. Из уравнения (33) следует, что

$$U - V' = \frac{W'QE}{[E]^2}, \quad (64)$$

где W' — вес смолы в колонке выше пика исследуемого вещества. Поэтому

$$\Phi = \frac{W'QE}{[E]^2}. \quad (65)$$

Также

$$\Phi^* = U^* - V, \quad (66)$$

где Φ^* — значение Φ , когда пик достигает дна колонки.

Приращение $d\Phi$ складывается из приращений dU и dV' и зависит только от приращения dW' (все остальные величины постоянные). Поэтому из уравнения (65)

$$d\Phi = dU - dV' = \frac{QE dW'}{[E]^2}.$$

Мы можем заменить $[E]$ на $f(\Phi)$, тогда

$$d\Phi = \frac{QE dW'}{[f(\Phi)]^2}.$$

Теперь заменим $f(\Phi)$ в правой части уравнения (61) и (63) в соответствии с тем, какой градиент рассматривается — экспоненциальный или линейный. Последнее из уравнений проинтегрировано в пределах от $\Phi = 0$ до $\Phi = \Phi^*$ и от $W' = 0$ до $W' = W$.

Таким путем найдено Φ^* , и по уравнению (66) найдено U^* .

Подробности интегрирования можно найти в работах [8 и 22].

Окончательные уравнения следующие:

Экспоненциальный градиент, $z = 1$

$$\Phi^* + V_R \exp(-\Phi^*/V_R) - V_R = WQE/M_2.$$

Экспоненциальный градиент, $z = 2$

$$\Phi^* - V_R \{1 - \exp(-\Phi^*/V_R)\} \left\{ 2 - \frac{1}{2} [1 + \exp(-\Phi^*/V_R)] \right\} = WQE/M_2^2.$$

Экспоненциальный градиент, $z = 3$

$$\Phi^* - 3V_R \{1 - \exp(-\Phi^*/V_R)\} + \frac{3}{2} V_R [1 - \exp(-2\Phi^*/V_R)] - \\ - \frac{1}{3} V_R [1 - \exp(-3\Phi^*/V_R)] = WQE/M_2^3.$$

Линейный градиент, $z = 1$

$$\Phi^* = \sqrt{\frac{2WQEV_R}{M_2}}.$$

Линейный градиент, $z = 2$

$$\Phi^* = \sqrt[3]{\frac{3WQEV_R^2}{M_2^2}}.$$

Линейный градиент, $z = 3$

$$\Phi^* = \sqrt[4]{\frac{4WQEV_R^3}{M_2^3}}.$$

Для экспериментальной проверки рассмотренных уравнений было проведено вымывание с колонки хлорида и бромиды как представителей одновалентных ионов и оксалата в качестве примера двухвалентных ионов раствором нитрата натрия с созданием как линейного так и экспоненциального градиентов. В каждом из 35 таких опытов, отвечающих интервалам изменения U^* от 54 до 222, экспериментальные значения U^* сравнивали с рассчитанными [8, 22]. Среднее отношение расчетных значений к экспериментальным равнялось 1,01 со стандартным отклонением 0,022. Опыт с иодид-ионом, однако, не удался в смысле соответствия с вышеприведенным уравнением, потому что, как отмечено в разд. В.IV, $E_{\text{NO}_3}^I$ зависит от концентрации нитрат-иона.

В.VIII.в. Сравнение градиентных и ступенчатых изменений концентрации промывного раствора

Главное преимущество постепенного (градиентного) изменения концентрации промывного раствора по сравнению со ступенчатым заключается в том, что градиентное промывание менее трудоемко, если, конечно, собран соответствующий прибор для его проведения.

Теоретически выходные кривые при градиентном промывании должны быть слегка асимметричными (восходящая ветвь менее крута, чем нисходящая). Фактически же выходные кривые при градиентном промывании обычно более симметричны, чем при неградиентном, так как асимметрия, связанная с влиянием градиента, нивелируется асимметрией с образованием «хвоста», характерной для промывания без изменения состава раствора.

Так как при ступенчатом промывании можно более гибко варьировать состав раствора, чем при градиентном, оно имеет более широкие возможности, хотя и занимает в целом больше времени.

В.IX. Ширина выходных кривых

Будем принимать за ширину ω выходной кривой расстояние между ее восходящей и нисходящей ветвями при $M = M^*/e$. Тогда из уравнения (54) следует, что

$$\omega = 2(U_a - U^*) = 2U^* \sqrt{\frac{2C}{p(1+C)}}.$$

Сопоставляя это уравнение с уравнением (30) и подставляя HP вместо p , найдем, что

$$\omega = 2V \sqrt{\frac{2C(1+C)}{HP}}.$$

Для любых заданных смолы и промывного раствора отношение V/V_b постоянно. Примем его равным 0,39 и запишем

$$V = 0,39V_b = 0,39AH, \quad (67)$$

где A — площадь поперечного сечения колонки.

Отсюда

$$\omega = 0,78 A \sqrt{\frac{2HC(1+C)}{P}}. \quad (68)$$

Из уравнения (68) следует, что ширина выходных кривых возрастает с увеличением C . Это значит, что для любой заданной колонки и любого неизменяемого промывного раствора каждая последующая выходная кривая шире, чем предыдущая. Это вызвано тем, что компоненты появляются в фильтрате в порядке увеличения значений C . Если происходит смена промывного раствора во время опыта, то выходная кривая компонента, вымывающегося вскоре после этого, может быть гораздо уже, чем выходная кривая предыдущего вещества, потому что изменение в составе раствора приводит к значительному изменению величины C , в том числе к ее уменьшению.

При более внимательном анализе уравнения (68) напрашивается вывод, что степень разделения можно увеличить путем исполь-

зования коротких и узких колонок, так как ω меньше при уменьшении H и A . Ошибочность такого вывода становится очевидной, если проанализировать также уравнение (69). Из уравнений (30) и (67) следует, что

$$U^* = 0,39 (1 + C) AH.$$

Расстояние между пиками двух компонентов рассчитывают по уравнению

$$\Delta U^* = U_2^* - U_1^* = 0,39 (C_2 - C_1) AH. \quad (69)$$

Из сравнения уравнений (68) и (69) вытекает, что ширина обеих выходных кривых и расстояние между их пиками зависят от площади поперечного сечения колонок. Поэтому, хотя на узких колонках и получаются узкие выходные кривые, однако это преимущество нивелируется одновременным уменьшением расстояния между пиками. Из дальнейшего сравнения этих двух уравнений вытекает, что ширина выходных кривых увеличивается пропорционально корню квадратному из длины колонки. Удлинение колонки влияет на увеличение расстояния между пиками в большей мере, чем на размытие выходных кривых, поэтому в целом приводит к увеличению степени разделения.

В.Х. Рекомендации по практическому применению метода элютивной ионообменной хроматографии для разделения смесей, вытекающие из теории тарелок

Аналитику, перед которым поставлена задача количественного разделения смеси известного состава (или нескольких таких смесей), полезно запомнить следующее. Предполагается, что качественный состав смеси определен с достаточной точностью.

Вначале коснемся рекомендуемых марок смол. Для разделения большинства систем лучшими считаются сильнокислотные или сильноосновные смолы на основе полистирола. Во многих случаях используют иониты со степенью сшитости 8%, но для разделения смесей ионов очень большого размера нередко требуются смолы с 4%-ным содержанием ДВБ. Применение слабосшитых смол ограничено их сильной набухаемостью, которая приводит к сжатию слоя смолы при увеличении концентрации промывного раствора и его расширению при последующем использовании более разбавленных растворов. Это является большим недостатком, так как колонка может быть разорвана. Для ускорения установления равновесия используют смолу более мелкого зернения, что приближает выходные кривые к кривым Гаусса. Не рекомендуется использовать для хроматографических разделений смолы зернением больше 100—200 меш. Было установлено, что для успешного

анализа трудноразделимых смесей, таких, как аминокислоты [23] и оксикислоты [24], целесообразно применять смолы с более узким интервалом зернения, чем в продажных. Однако строгая сортировка зерен по размеру очень трудоемка и, по-видимому, оправдана только в исключительных случаях.

При выборе электролита для промывного раствора нужно иметь в виду два обстоятельства: 1) Электролит промывного раствора не должен мешать аналитическому определению исследуемых ионов в фильтрате. Например, для хроматографического разделения смеси хлорида, бромиды и иодида хорошим реагентом является нитрат натрия, потому что он не мешает титрованию галогенидов нитратом серебра (или иодометрическому определению иодид-иона) [1]. Для разделения смеси щелочных металлов применяют соляную кислоту, поскольку они определяются методом пламенной фотометрии или титрованием хлорид-иона нитратом серебра после выпаривания досуха. В последнем случае нужно вводить поправку на соосаждение соляной кислоты галогенидами щелочных металлов. 2) Сродство обмениваемого иона промывного раствора к смоле не должно слишком сильно отличаться от сродства к смоле ионов разделяемой смеси. Если отношение коэффициентов селективности исследуемого иона к обмениваемому иону промывного раствора слишком велико, то для проведения опыта потребуются очень большой объем промывного раствора или высокая его концентрация. Если оно достаточно мало, то это приведет к малым значениям U^* и C , т. е. к неблагоприятным условиям для разделения. Применение же разбавленных промывных растворов влечет за собой грубое нарушение второго допущения теории тарелок (разд. В. II этой главы), что приводит к получению асимметричных выходных кривых, к которым теория тарелок неприменима.

В таком случае каждый компонент смеси следует вымывать растворами различной концентрации со скоростью течения 0,4—0,6 см/мин. Если выходные кривые при этом получились близкими к кривой Гаусса, то, значит, скорость была подобрана правильно. При желании ее можно тогда несколько увеличить. Если же выходные кривые оказались заметно асимметричными, то опыт нужно повторить с меньшей скоростью течения, меньшим зернением или при более высокой температуре. В целях экономии времени для прикидочных опытов можно использовать короткие колонки (6—10 см).

Из данных предварительных опытов определяют U^* , C и p . (Определение полной емкости колонки WQ было описано в гл. 2, разд. Д, II; свободный объем колонки определяется по методике, приведенной в гл. 7, разд. А. III, или рассчитывается из табл. 25.) Два значения E для каждого компонента смеси можно рассчитать по уравнению (32). Если эти два значения совпадают для какого-

то одного компонента, то можно принять, что этот компонент характеризуется постоянным E ; тогда по уравнению (32) для любой концентрации промывного раствора можно рассчитать S . Если для любого из компонентов смеси получается переменное E , следует провести хроматографическое вымывание этого компонента несколькими растворами других концентраций, чтобы получить график зависимости S от концентрации промывного раствора. Если смесь по своей природе такова, что для ее разделения нужно использовать буферные растворы или комплексообразующий реагент, нужно провести хроматографические опыты с несколькими элюентами для каждого компонента.

После получения необходимых данных о зависимости S всех компонентов смеси от состава промывного раствора аналитик может составлять схему разделения. Для разделения двухкомпонентной смеси промывной раствор выбирается так, чтобы значение S_2/S_1 было максимально, а значение $S_1 \cdot S_2$ близко к единице. Тогда по уравнениям (55) и (56) рассчитывают минимально необходимую длину колонки.

Если разделяемая смесь содержит больше двух компонентов, но не более восьми или десяти, длину колонки рассчитывают из значений S двух таких компонентов, для которых отношение S минимально. В случае необходимости можно использовать ступенчатое изменение концентрации промывного раствора или применить градиентное промывание (разд. B.VIII настоящей главы).

Для смеси, содержащей более десяти компонентов, целесообразно применять уравнение (57). Как уже указывалось в разд. B.VII.д, для анализа таких компонентов смеси, которые невозможно выделить в чистом виде на колонке приемлемой длины, нужно искать в дополнение к ионному обмену другие методы разделения.

Оптимальные параметры, выбранные для индивидуальных веществ, будут наверняка справедливы и для хроматографического выделения этих компонентов из смеси при условии, что удельная загрузка колонки достаточно мала, т. е. выполняется второе допущение (разд. B.II этой главы).

Только в предварительных хроматографических опытах существует необходимость отбирать фильтрат малыми порциями. Но после того как оптимальные условия хроматографического разделения были найдены, достаточно ограничиться отбором такого количества фракций, которое отвечает числу компонентов в смеси; причем каждую фракцию надо отбирать так, чтобы она содержала все количество нужного компонента, но без примеси соседнего. Конечно, изменение условий хроматографического опыта отразится на объемах фильтрата, содержащих отдельные компоненты смеси.

Теоретически ширина колонки не имеет значения. Свободный объем, объем слоя и вес смолы двух колонок различной ширины, но одинаковой длины, заполненных одной и той же смолой, пропорциональны площади их поперечного сечения. В смысле эффективности разделения они равнозначны, за исключением того, что количество исследуемой смеси, которое можно разделить с той же степенью чистоты, т. е. не нарушая допущения 2, также пропорционально площади поперечного сечения. При соблюдении этих условий для разделения смеси на более широкой колонке потребуется столько же времени, но объемы промывного раствора изменяются также пропорционально площади поперечного сечения. Таким образом, переход к колонкам иной ширины предполагает пропорциональное изменение количеств смолы и промывного раствора. При использовании слишком узких колонок объемы фракций фильтрата, содержащих отдельные исследуемые компоненты, могут оказаться столь небольшими, что это затруднит выполнение анализа. Обычно используют колонки с внутренним диаметром 1,0—2,5 см ($0,8 < A < 4,9$).

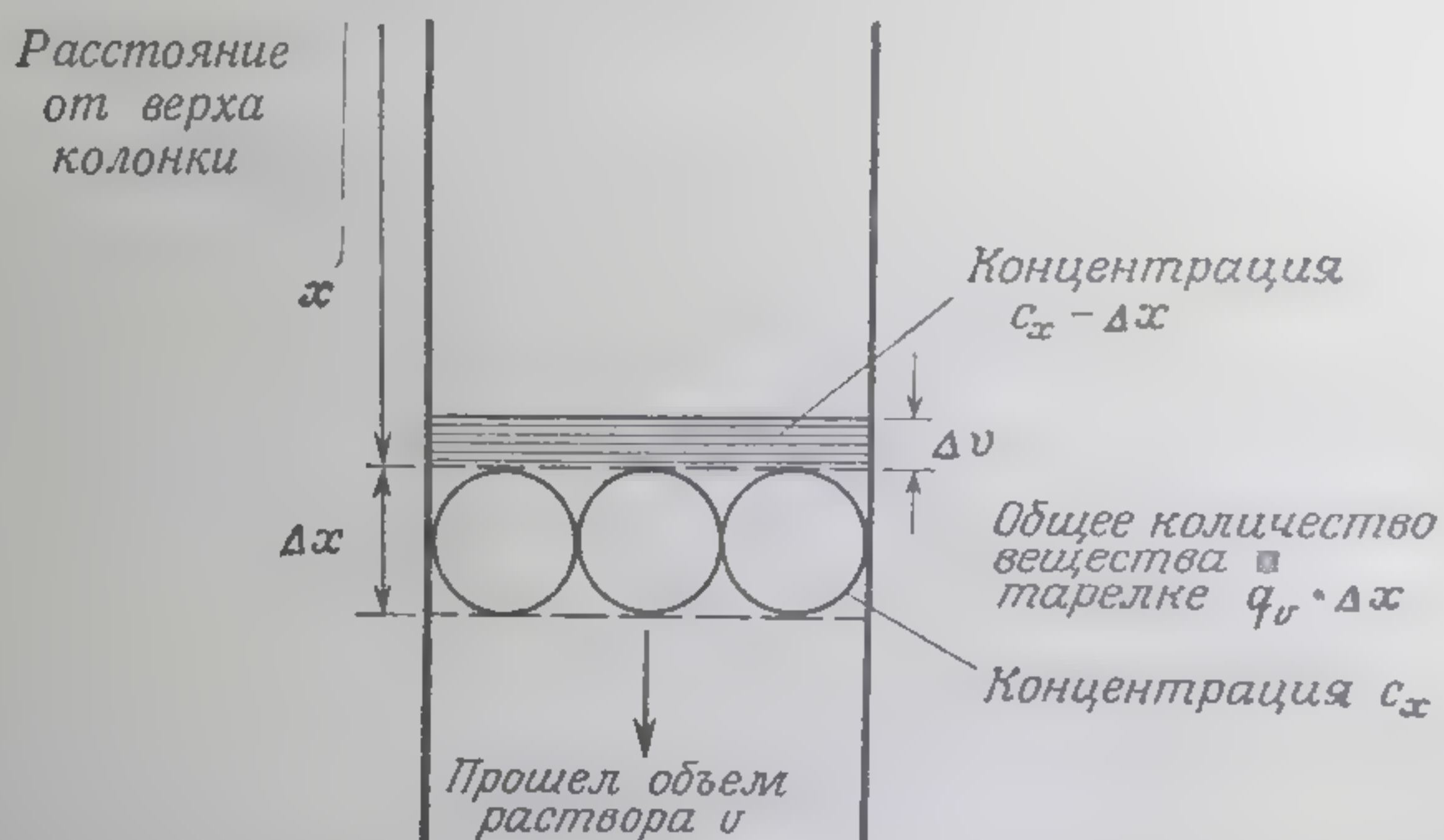
Г. ТЕОРИЯ МАССОПЕРЕНОСА

Хроматографическое разделение смесей представляет собой непрерывный процесс, который все время стремится к равновесию, но никогда его не достигает. Молекулы растворенного вещества непрерывно переходят из одной фазы в другую. Концентрация раствора на границе раздела фаз в неравновесных условиях всегда больше, чем при равновесии. Теория «тарелок» — искусственный прием для облегчения математического описания движущейся системы. Условно принимают, что концентрация раствора изменяется по колонке не непрерывно, а ступенчато. Непрерывный процесс заменяют серией процессов. Чем скорее происходит обмен молекул между подвижной и неподвижной фазами, тем больше «тарелок» или ступенек необходимо для описания процесса.

Теория, рассмотренная в разд. В, полезна для понимания хроматографического процесса и предсказания ряда условий разделения. Она не в силах, однако, объяснить хорошо известный факт, что число тарелок p зависит от скорости течения, а также тот факт, что p зависит от коэффициента распределения растворенного вещества между двумя фазами. Трудно принять такую физическую модель, в которой движение жидкости (или другой подвижной фазы) состоит из серии скачков. В ней предполагается, что жидкость остается в одном слое колонки (или «тарелке») на достаточно долгое время для достижения равновесия с неподвижной фазой, затем мгновенно передвигается в следующую «тарелку», и процесс повторяется сначала.

Г.И. Модель Глюкауфа

«Тарелочная» концепция была модифицирована Глюкауфом [25, 26], который рассматривал течение раствора непрерывным, а твердую фазу прерывной. Теоретически величина «тарелки» не может быть меньше диаметра зерна. Для плотной упаковки зерен сферической формы было рассчитано, что минимальная эффективная толщина составляет 0,82 диаметра зерен. Практически «толщина тарелки» в несколько раз больше этого значения по причинам, которые будут вскоре рассмотрены.



Р и с. 27. Модель Глюкауфа.

Иллюстрацией модели Глюкауфа служит рис. 27. «Теоретическая тарелка» — это участок колонки объемом Δx . Объем колонки от ее верхнего уровня до уровня этой «тарелки» — x . Для простоты будем рассматривать колонку с площадью поперечного сечения равной единице. Тогда x будет одновременно и высотой колонки от верхнего уровня смолы до той же «тарелки».

Мы рассмотрим здесь только основные положения теории Глюкауфа и, чтобы не затруднять читателей, которые захотят обратиться к оригинальным статьям, будем использовать те же обозначения, что и в цитируемой литературе [25, 26] с минимальными изменениями.

Объем колонки выше рассматриваемой «тарелки» (длина колонки с площадью поперечного сечения, равной единице)	x
Объем жидкости, пропущенной через колонку	v
Скорость течения раствора (предполагается постоянной) $= v/t$	F
Концентрация раствора в свободном объеме колонки (количество растворенного вещества в единице объема раствора)	c

Концентрация вещества ■ обменнике ■ единице объема колонки	\bar{q}
Концентрация вещества в обменнике и в растворе, т. е. <i>общая</i> концентрация вещества ■ единице объема колонки	$q = \bar{q} + \alpha c$
Равновесные концентрации вещества в обменнике, находящемся в <i>равновесии</i> с раствором концентрации c	\bar{q}^*, q^*
Доля свободного объема колонки	α
Высота тарелки H ; число тарелок в колонке	N
Коэффициенты распределения	$K = \bar{q}^*/c,$ $\Pi = q^*/c$

Обозначения с черточкой относятся к смоле; отмеченные звездочкой соответствуют равновесным значениям. Величина K называется у Гельфериха «колоночным коэффициентом распределения», чтобы подчеркнуть, что концентрация раствора c относится к единице объема раствора, занимающего свободный объем между зернами, а концентрация в обменнике \bar{q}^* относится к обменнику в *единице объема колонки*, т. е. к объему обменника, занимающего $(1 - \alpha)$ объема колонки.

Пусть в какой-то определенный момент времени через колонку прошел растворитель объемом v . Пусть в этот момент концентрация раствора в упомянутом слое, или «тарелке», будет c_x , а концентрация раствора в вышележащем слое $c_{x-\Delta x}$. Пусть *общая* концентрация в рассматриваемом слое в этот момент будет \bar{q}_v .

Теперь пусть в рассматриваемую «тарелку» вошел раствор объемом Δv . Одновременно такой же объем раствора Δv должен выйти из тарелки. Объем раствора Δv не может быть больше, чем «свободный», или внутренний, объем одной тарелки, но *не должен быть равен этому объему*; на самом деле он может быть *сколь угодно малым*. В этом существо различия между постановкой вопроса у Глюкауфа и у Мейера и Томпкинса, которая обсуждалась в предыдущей главе.

После того как был пропущен объем раствора Δv , пусть *общая* концентрация вещества в упомянутой тарелке будет $q_{v+\Delta v}$.

Теперь мы имеем следующие соотношения:

Количество вещества, вошедшего в тарелку	$\Delta v \cdot c_{x-\Delta x}$
Количество вещества, вышедшего из тарелки	$\Delta v \cdot c_x$
Количество вещества, находящегося в тарелке до перемещения раствора	$\Delta x \cdot \bar{q}_v$
Количество вещества, находящегося ■ тарелке после перемещения раствора	$\Delta x \cdot q_{v+\Delta v}$

По закону сохранения массы

$$\Delta v (c_{x-\Delta x} - c_x) = \Delta x (q_{v+\Delta v} - \bar{q}_v). \quad (70)$$

Так как конечные разности малы, мы можем использовать теорему Тейлора, чтобы выразить их с помощью дифференциалов

$$c_{x-\Delta x} = c_x - \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_v \Delta x + \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_v \frac{\Delta x^2}{2} - \dots,$$

$$q_{v+\Delta v} = q_v + \left(\frac{\partial q}{\partial v} \right)_x \Delta v + \left(\frac{\partial^2 q}{\partial v^2} \right)_x \frac{\Delta v^2}{2} + \dots$$

Тогда уравнение (70) имеет вид

$$-\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_v + \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_v \frac{\Delta x}{2} = \left(\frac{\partial q}{\partial v} \right)_x + \left(\frac{\partial^2 q}{\partial v^2} \right)_x \frac{\Delta v}{2}. \quad (71)$$

Объем Δx , как отмечалось выше, имеет определенное минимальное значение. Он не может быть меньше, чем объем одного слоя зерен. С другой стороны, объем раствора Δv может быть сколь угодно малым. Вторым членом в правой части уравнения (71) можно пренебречь, и тогда уравнение упрощается

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_v + \left(\frac{\partial q}{\partial v} \right)_x - \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_v \frac{\Delta x}{2} = 0. \quad (72)$$

Это уравнение является общим для всех видов хроматографии независимо от того, достигнуто равновесие или нет. (Продольной диффузией мы пренебрегли.) Чтобы его решить, мы должны выразить соотношение между q и c . В качестве первого шага предположим, что равновесие между раствором и обменником достигнуто, т. е. $q = q^*$. Предположим также, что «изотерма линейна», т. е. коэффициент распределения не зависит от концентрации раствора. Тогда $q = ac$ и уравнение (72) переходит в

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_v + a \left(\frac{\partial c}{\partial v} \right)_x - \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_v \frac{\Delta x}{2} = 0. \quad (73)$$

Г.1.а. Отклонение от равновесия

В действительности система раствор — смола неравновесна. Уравнение (73) описывает идеальный процесс, который на самом деле не происходит. Однако следует обратить внимание на то, что и неравновесный процесс может быть описан уравнением (73) без его видоизменения. Для этого необходимо только изменить коэффициент при последнем члене уравнения ($\partial^2 c / \partial x^2$).

Скорость обмена ионов между обменником и раствором лимитируется двумя процессами — диффузией внутрь частиц обменника и диффузией через пленку жидкости, окружающую частицы (гл. 4). Не вдаваясь здесь в детали кинетики, примем, что сдвиг равновесия достаточно мал и что скорость обмена пропорциональ-

на степени отклонения от равновесия. Если скорость процесса лимитируется внутренней диффузией, то

$$\left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}\right)_x = b'(\bar{q}^* - \bar{q}), \quad (74a)$$

а если скоростьопределяющей стадией является пленочная диффузия, то

$$\left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}\right)_x = b''(c - c^*) = \frac{b''}{K}(\bar{q}^* - \bar{q}), \quad (74b)$$

где b' и b'' — коэффициенты, которые включают коэффициенты диффузии и геометрические соотношения, c^* — концентрация иона в растворе, находящемся в непосредственной близости к обменнику, равновесная с \bar{q} , т. е. с концентрацией этого иона в обменнике.

Если пренебречь вторыми производными, то можно заменить

$$\left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}\right)_x \text{ на } \left(\frac{\partial \bar{q}^*}{\partial t}\right)_x = K \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x.$$

Тогда уравнения (74a) и (74b) превращаются в

$$\bar{q}^* - \bar{q} = q^* - q = b \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x, \quad (75)$$

где коэффициент b равен K/b' для внутренней диффузии и K^2/b'' для пленочной диффузии или сумме двух этих коэффициентов, если скорости обеих диффузий сравнимы. Известно, что

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = \frac{\partial c}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial t} = F \left(\frac{\partial c}{\partial v}\right)_x; \quad \left(\frac{\partial c}{\partial v}\right)_x = - \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_v \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_c.$$

Если в уравнении пренебречь вторыми дифференциалами, то

$$\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_c = \frac{1}{a}.$$

Подставляя в уравнение (75), получим

$$q = q^* - b \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = q^* + \frac{bF}{a} \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_v. \quad (76)$$

Теперь мы можем оценить второй член в уравнении (72)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial q}{\partial v}\right)_x &= \left(\frac{\partial q^*}{\partial v}\right)_x + \frac{bF}{a} \frac{\partial^2 c}{\partial v \partial x} = a \left(\frac{\partial c}{\partial v}\right)_x - \frac{bF}{a} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_v \left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_c = \\ &= a \left(\frac{\partial c}{\partial v}\right)_x - \frac{bF}{a^2} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_v. \end{aligned} \quad (77)$$

Подставляя в уравнение (72), получим

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_v + a \left(\frac{\partial c}{\partial v}\right)_x - \left(\frac{bF}{a^2} + \frac{\Delta x}{2}\right) \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_v = 0. \quad (78)$$

Это уравнение аналогично уравнению (73) и отличается от него только коэффициентом перед второй производной. При учете про-

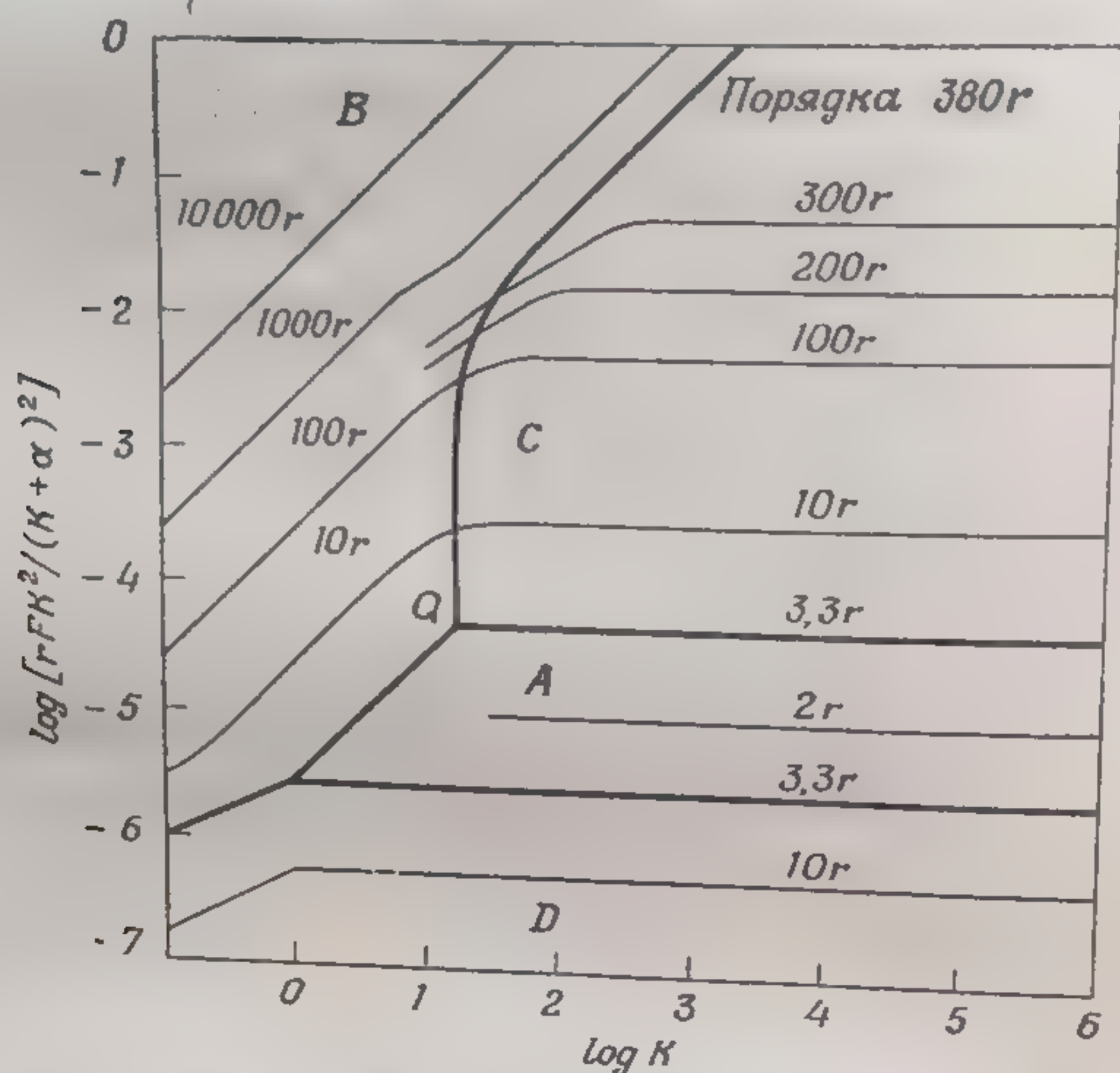
дольной диффузии перед членом $\partial^2 c / \partial x^2$ добавляется еще один коэффициент. В результате приходим к общему уравнению

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_v + a \left(\frac{\partial c}{\partial v}\right)_x - \frac{H}{2} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_v = 0, \quad (79)$$

где H — «высота, эквивалентная теоретической тарелке», определяется из уравнения [26, 27]

$$H = \underbrace{1,64r}_I + \underbrace{\frac{0,14r^2F}{\bar{D}} \frac{K}{a^2}}_{II} + \underbrace{\frac{0,266r^2F}{D(1+70rF)} \frac{K^2}{a^2}}_{III} + \underbrace{\frac{Da\sqrt{2}}{F}}_{IV}, \quad (80)$$

где r — радиус частиц, D и \bar{D} — коэффициенты диффузии в растворе и в обменнике, $a = K + \alpha$, как указывалось раньше.



Р и с. 28. Параметры, влияющие на высоту теоретической тарелки. Зоны влияния различных параметров на высоту тарелки: А — радиус частиц; В — диффузия в частицу; С — пленочная диффузия; D — продольная диффузия.

Член I уравнения (80), эквивалентный значению Δx в уравнении (78), учитывает конечный размер частиц при предположении, что частицы имеют сферическую форму и плотную упаковку. Члены II и III отражают вклад внутренней и пленочной диффузии; член IV учитывает влияние продольной диффузии.

На рис. 28 показана доля участия в хроматографическом процессе каждого из членов уравнения (79) в зависимости от коэффициентов распределения и скорости течения раствора. В жидкостной хроматографии продольную диффузию можно не учиты-

вать, поскольку при тех скоростях течения раствора, которые характерны для этого вида хроматографии, перенос вещества с потоком значительно больше, чем перенос за счет диффузии вдоль потока.

Если скоростьюопределяющей стадией является внутренняя диффузия, то высота «тарелки» зависит от коэффициента распределения. В случае пленочной кинетики коэффициент $K^2/a^2 = K^2/(K + \alpha)^2$ очень близок к единице.

Г.1.6. Форма выходной кривой

Уравнение (78) может быть решено при соответствующих краевых условиях, если использовать преобразования Лапласа. Для вытеснительной хроматографии при пропускании раствора с концентрацией c_0 через незаполненную колонку краевые условия задачи будут: $c = 0$, если $v = 0$ и $x > 0$, $c = c_0$, если $x = 0$ и $v = 0$. Для элютивной хроматографии в простейшем случае, когда только первая тарелка содержит анализируемое вещество, краевые условия следующие: $c = c_0$, если $x = N$; $v = 0$ и $c = 0$, если $x = N$, $v > 0$ или $x > N$ и $v = 0$.

Уравнение решается лучше всего при использовании безразмерных параметров $M = v/aN$, $N = x/N$. Для элютивной хроматографии N — большая величина (скажем, больше 10), а $(M - N)/N$ — малая. (Это согласуется с выводом, вытекающим из следующего раздела, а также из теории тарелок, рассмотренной в разд. В, а именно что для хроматографического пика $M = N$.) Из этого следует такое решение:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{(2\pi N)^{1/2}} \exp \left[-\frac{(N - M - 1)^2}{2M} \right] \dots \quad (81)$$

Это уравнение указывает на то, что в хроматографическом пике при максимальном значении c $N \cong M$ или что

$$v_{\max} = ax, \quad (82)$$

где x — длина колонки и v_{\max} — объем раствора, необходимый для вымывания хроматографического пика. Заменяя M в уравнении (81), получим

$$c = c_{\max} \exp \left[-\frac{N}{2} \frac{(v_{\max} - v)^2}{vv_{\max}} \right], \quad (83a)$$

$$c_{\max} = \frac{m}{v_{\max}} \sqrt{\frac{N}{2\pi}}, \quad (83b)$$

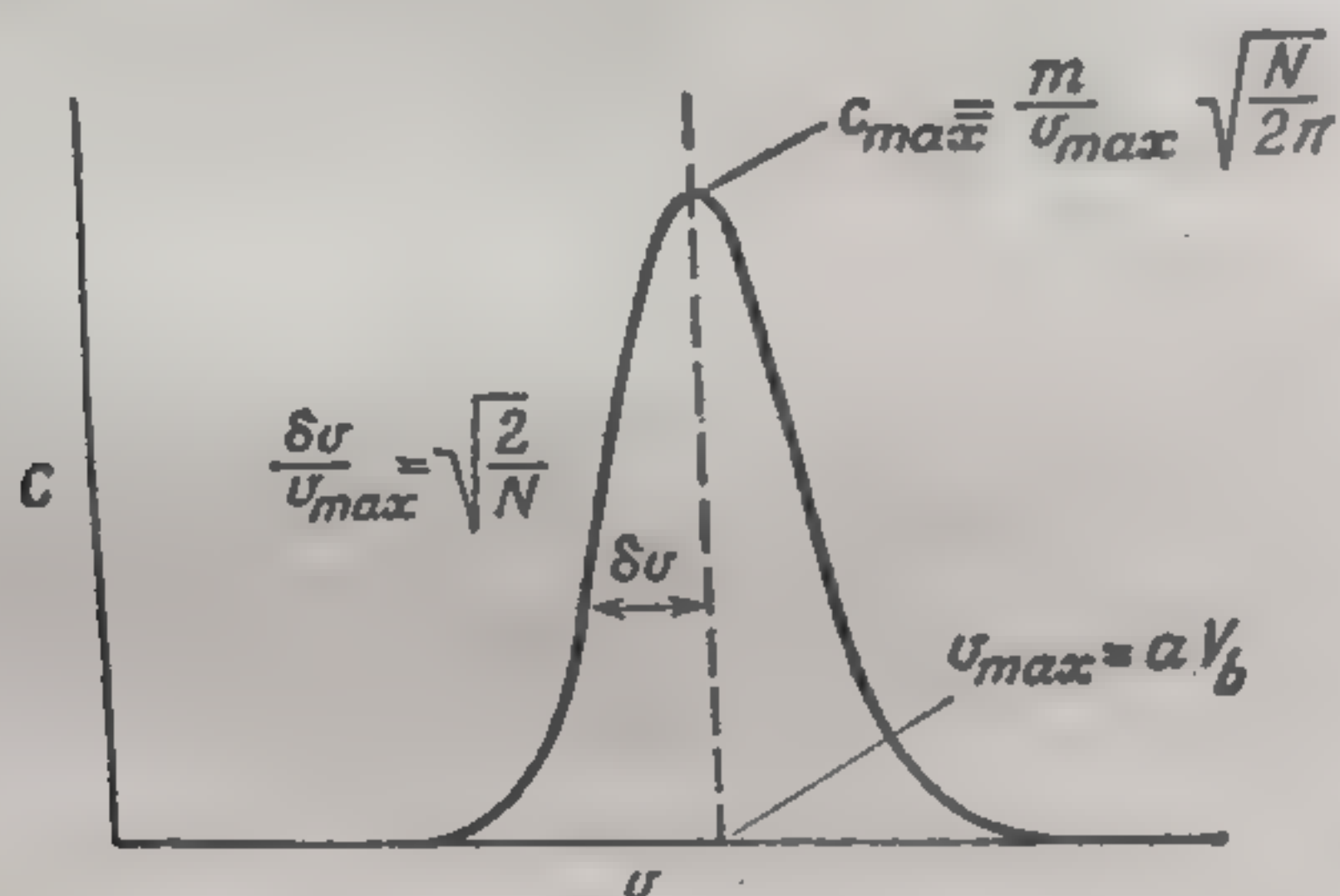
где m — масса вымытого вещества, N — общее число теоретических тарелок в колонке.

Из уравнения (83b) вытекает, что высота хроматографической зоны c_{\max} для заданной колонки при постоянных условиях опыта

пропорциональна количеству исследуемого вещества. Другой важной характеристикой является ширина зоны, которая изменяется при уровне концентрации $c = c_{\max}/e$ или $\ln c/c_{\max} = -1$. Тогда

$$\frac{v_{\max} - v}{v_{\max}} = \sqrt{\frac{2}{N}}. \quad (84)$$

Это показано на рис. 29.



Р и с. 29. Ширина выходной кривой и высота тарелки.

Г.И.в. Заключение

С позиций теории массопереноса «высота, эквивалентная теоретической тарелке» (ВЭТТ) представляет собой количественную меру отклонения системы от равновесия; теория массопереноса позволяет связать ВЭТТ с диаметром зерна, скоростью течения раствора и коэффициентом распределения, а также вывести соотношение между высотой тарелки и шириной хроматографической зоны. Хотя трудно рассчитать высоту тарелки а priori без учета коэффициентов диффузии и других факторов, вроде неравномерности упаковки, высоту тарелки можно рассчитать из ширины зоны и затем использовать ее как количественную меру разделительной способности колонки для выбора условий хроматографического опыта, обеспечивающих заданную степень разделения. Примеры таких расчетов приводятся в цитируемой литературе.

Д. КОЛОНОЧНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Д.1. Соотношение между коэффициентом распределения и объемом фильтрата

В элютивной хроматографии существует простое соотношение между коэффициентом распределения и объемом раствора, отвечающего максимальной концентрации вымытого иона на выходной кривой. Действительно,

$$U^* = V(1 + C), \quad (30)$$

$$v_{\max} = ax = aV_b. \quad (82)$$

U^* и U_{\max} , по сути дела, идентичны, если учесть, что в разд. Г все рассуждения относились к колонке с площадью поперечного сечения, равной единице. Эти величины отвечают объему раствора, пропущенного через колонку до вымывания хроматографического пика. V и V_b обозначают соответственно объем незаполненной колонки и общий объем колонки; C и a — параметры равновесия, определения которых были даны в разделах В.III и Г.I этой главы; $a = \alpha (C + 1)$; $\alpha = V/V_b$. Понятно, что количество исследуемой пробы должно быть небольшим и что колонка имеет такую длину, чтобы число теоретических тарелок было достаточным, скажем 20 и больше.

Эти соотношения можно легко вывести, не прибегая к модели теоретических тарелок, следующим образом. Будем считать, что равновесие между подвижной и неподвижной фазами (смола и раствор) устанавливается мгновенно. Тогда в любой заданный момент времени для любого заданного сечения колонки доля вещества, находящегося в смоле, составляет $C/(C + 1)$, а доля вещества в растворе $1/(C + 1)$. Если бы не было взаимодействия между фазами, то исследуемое растворенное вещество и растворитель перемещались бы по колонке с одинаковой скоростью. Но поскольку происходит ионный обмен, эти скорости различны, и существует следующее соотношение:

$$\frac{\text{Средняя скорость перемещения растворенного вещества}}{\text{Средняя скорость течения раствора}} = \frac{1}{C + 1}.$$

Чтобы промывной раствор продвинулся на расстояние, равное длине колонки, надо пропустить U единиц объема. Чтобы тот же путь прошло хроматографируемое вещество, требуется пропустить $U^* = V(C + 1)$ единиц объема промывного раствора; в этом суть уравнения (30).

Поскольку в действительности обмен вещества между фазами происходит не мгновенно, хроматографическая зона по мере своего продвижения вниз по колонке расширяется. Уравнение (30) передает, однако, скорость движения равновесной точки зоны, и, если зона симметрична (как это бывает при достаточно высоких C и V), равновесная точка совпадает с точкой максимальной концентрации.

Так можно рассчитывать объемы фильтратов, отвечающие вымыванию точки максимальной концентрации зоны, из значений коэффициентов распределения, которые можно определить экспериментально, например, в статических условиях, как это было описано в гл. 3. Нужно знать, кроме того, объем колонки, количество обменника, свободный объем или долю свободного объема колонки. Методика определения свободного объема приведена в гл. 7. Правда, при достаточно большом C точное значение свободного объема не требуется.

Очевидно, что можно действовать от обратного, т. е. снять экспериментальные выходные кривые с тем, чтобы из них рассчитать коэффициенты распределения и соответственно коэффициенты селективности. Такой метод определения коэффициентов распределения очень удобен, так как он не требует равновесных условий, отклонение от равновесия отражается только на ширине хроматографической зоны, но не на положении пика. Недостаток этого метода в том, что он пригоден только в случае малых удельных загрузок колонки, и соответственно дает значение коэффициента избирательности только при малых эквивалентных долях исследуемого иона.

Д.И. Метод радиоактивного импульса

Гельферихом [28] был предложен следующий простой метод определения коэффициента распределения. Через колонку известного объема с известным количеством смолы непрерывно пропускают раствор, содержащий оба обмениваемых иона любой концентрации, до тех пор, пока смола не придет с ними в равновесие. Затем в верхнюю часть колонки вводят небольшое количество радиоактивного изотопа одного из обмениваемых ионов и измеряют объем раствора, который должен быть пропущен через колонку до того, как будет вымыт пик радиоактивности. Из этого объема рассчитывают коэффициент распределения и коэффициент селективности. Можно затем повторить процесс с растворами различного состава до тех пор, пока не будет снята вся изотерма. Преимущество этого метода в возможности автоматической записи; кроме того, нет необходимости проверять при продвижении индикатора по колонке, достигнуто ли равновесие.

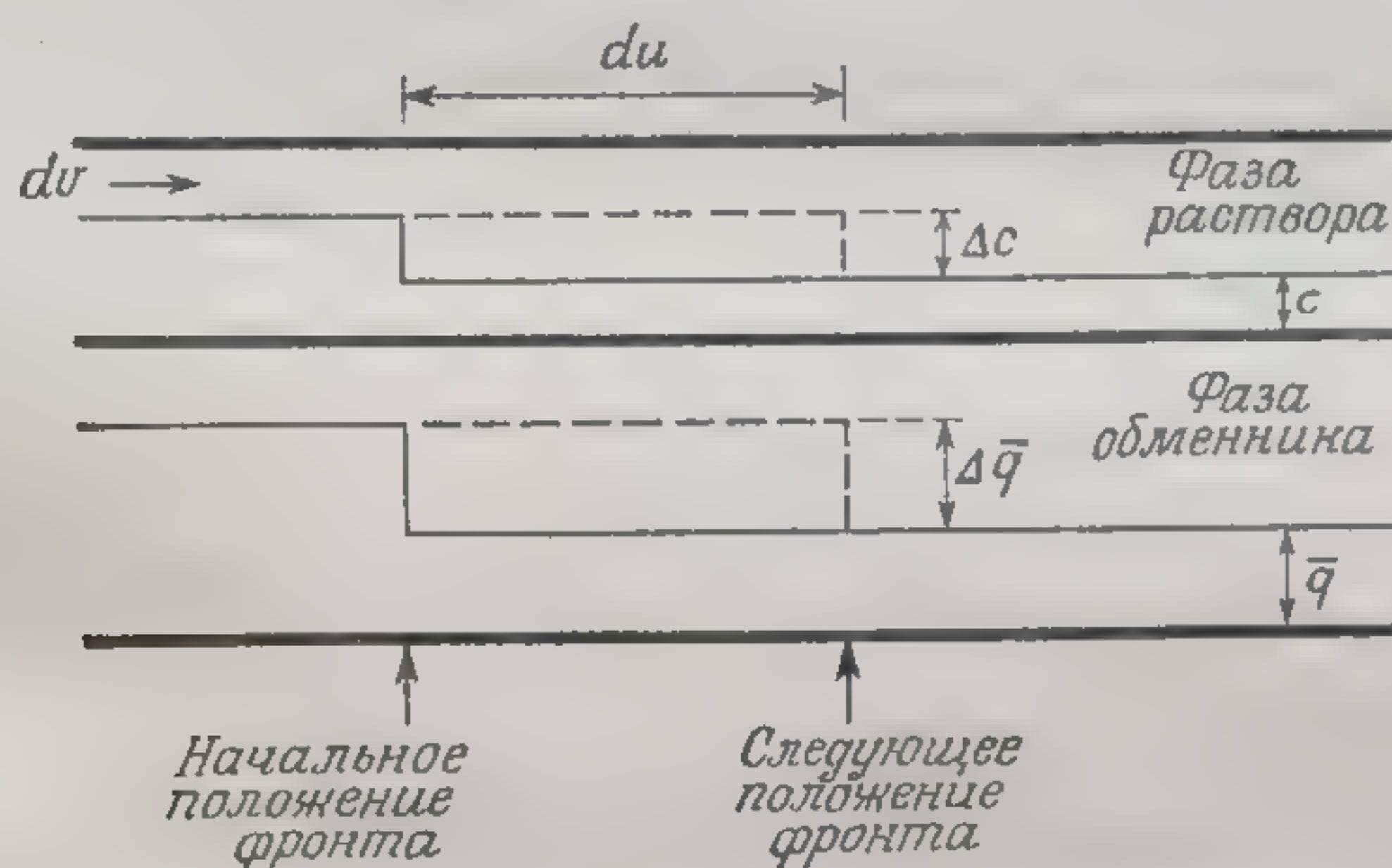
Правда, перед тем как вводить индикатор, надо убедиться в том, что колонка находится в равновесии с пропущенным раствором. Метод непригоден для определения очень больших C , поскольку в таких случаях нужно пропускать громадный объем раствора.

Д.ИИ. Метод концентрационного импульса

В этом методе к раствору добавляют небольшое количество одного из обмениваемых ионов, лишь слегка повышающее концентрацию этого раствора. Это можно сделать путем «импульса», т. е. путем кратковременного увеличения концентрации, или путем длительного пропускания более концентрированного раствора, заставляющего «фронт» передвигаться вниз по колонке, как это показано на рис. 30. Важно представлять себе, что импульс, или фронт концентрации, не обязательно должен перемещаться со скоростью течения раствора. Как указывает Гельфе-

рих [28], движение зоны нарушения происходит независимо от движения молекул растворенного вещества. Это можно пояснить из следующего вывода, основанного на рис. 30.

Пусть за бесконечно малый отрезок времени dt концентрационный фронт, т. е. граница между более и менее концентрированными растворами, проходит через бесконечно малый объем колонки du . (Это общий объем колонки, включая обменник и раствор.) Пусть за это время в колонку войдет бесконечно малый объем раствора dv . Пусть концентрация раствора выше зоны нарушения



Р и с. 30. Концентрационный фронт и материальный баланс.

будет c , а ниже ее $c + \Delta c$; пусть концентрация иона в обменнике в единице объема колонки выше зоны нарушения будет \bar{q} , а ниже ее $\bar{q} + \Delta \bar{q}$. (Обозначения c и q здесь те же самые, что и в разд. Г.) Пусть доля свободного объема колонки будет α . Тогда, полагая, что концентрационный фронт прошел через бесконечно малый объем колонки du и составляя уравнение баланса, запишем

Количество вещества, вошедшее	$\Delta c (dv/dt) dt$
■ участок колонки	
Прирост вещества ■ объеме	$\Delta c \alpha du + \Delta \bar{q} du$

Эти количества равны. Поэтому

$$\frac{du}{dt} = \frac{\Delta c dv/dt}{\Delta c \alpha + \bar{q}} \quad (85)$$

и

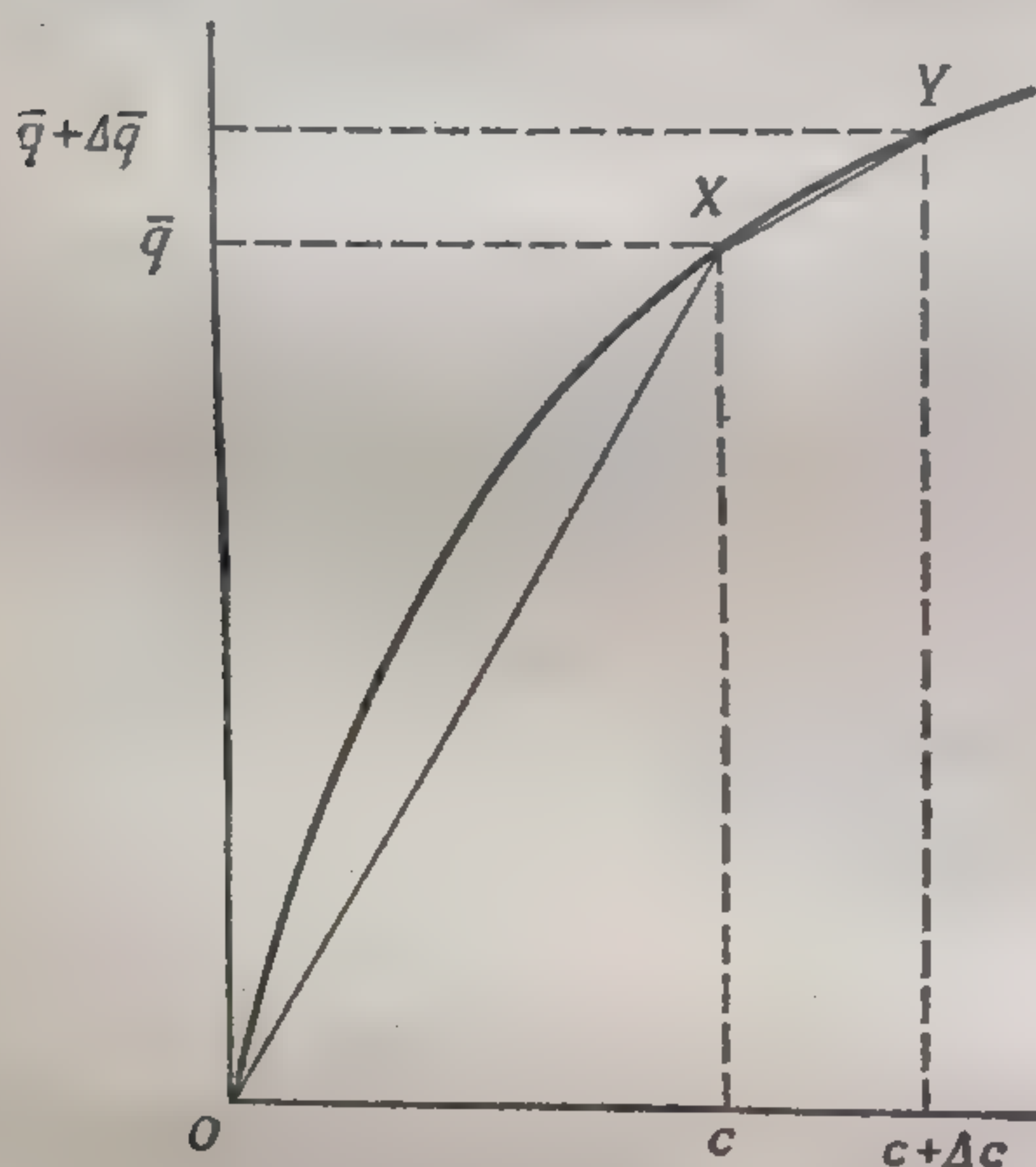
$$\frac{dv}{du} = \frac{\Delta c \alpha + \Delta \bar{q}}{\Delta c} = \alpha + \frac{\Delta \bar{q}}{\Delta c}. \quad (86)$$

Величина dv/du , т. е. отношение скорости течения раствора к скорости движения зоны нарушения, равно отношению объема фильтра до вымывания «фронта» к объему колонки; на рис. 31 эта

величина соответствует наклону изотермы. Для сравнения в методе с радиоактивным импульсом эта величина равняется просто

$$\left(\frac{dv}{du} \right)_{\text{индикатора}} = \alpha + \frac{\bar{q}}{c}. \quad (87)$$

Таким образом, эти два метода дополняют друг друга и могут быть использованы для снятия изотерм ионного обмена и адсорбции.



Р и с. 31. Изотерма обмена, индикаторный импульс, концентрационный импульс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Geiso R. C., Rieman W., Lindenbaum S., Anal. Chem., 26, 1840 (1954).
2. Jouy A. D., Coursier J., Bull. Soc. chim. France, 323 (1958).
- 2a. Rieman W., Record Chem. Progr., 15, 85 (1954).
3. Beukenkamp J., Rieman W., Lindenbaum S., Anal. Chem., 26, 505 (1954).
4. Rothbart H. L., Weymouth H. W., Rieman W., Talanta, 11, 33 (1964).
5. Martin A. J. P., Synge R. L. M., Biochem. J., 35, 1385 (1941).
6. Mayer S. W., Tompkins E. R., J. Am. Chem. Soc., 69, 2866 (1947).
7. Breyer A., Rieman W., Anal. Chim. Acta, 18, 204 (1958).
8. Schwab H., Rieman W., Vaughan P. A., Anal. Chem., 29, 1357 (1957).
- 8a. Rieman W., Breyer A., Chromatography: Columnar liquid-solid ion-exchange processes, in Treatise on Analytical Chemistry (Kolthoff I. M. and Elving P. J., eds.), Part I, vol. 3, Interscience, New York, 1961, p. 1545.
9. Gerdes W. H., Rieman W., Anal. Chim. Acta, 27, 113 (1962).
10. Kraus K. A., Nelson F., Anion exchange studies of metal complexes, in The Structure of Electrolytic Solutions (Hamer W. J., ed.), Wiley, New York, 1959.
11. Гельферих Ф., Иониты, ИЛ, М., 1962.
12. Marcus Y., Maydan D., J. Phys. Chem., 67, 979 (1963).
13. Maydan D., Marcus Y., J. Phys. Chem., 67, 987 (1963).
14. Sargent R., Rieman W., Anal. Chim. Acta, 16, 144 (1957).
15. Sargent R., Rieman W., J. Phys. Chem., 60, 1370 (1956).
16. Weast R. C., Handbook of Chemistry and Physics, 45th edn., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, 1964, p. A 108.

17. Goudie A. J., Rieman W., *Anal. Chim. Acta*, 26, 419 (1962).
18. Varon A., Jakob F., Park K. D., Ciric J., Rieman W., *Talanta*, 9, 573 (1962).
19. Freiling E. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2067 (1955).
20. Breyer A. C., Ph. D. Thesis, Rutgers, The State University, New Brunswick, N.J., U.S.A., 1958.
21. Drake B., *Arkiv Kemi*, 8, 1 (1955).
22. Schwab H., Ph. D. Thesis, Rutgers, The State University, New Brunswick, N.J., U.S.A., 1956.
23. Hamilton P., *Anal. Chem.*, 30, 914 (1958).
24. Goudie A. J., Ph. D. Thesis, Rutgers, The State University, New Brunswick, N.J., U.S.A., 1961.
25. Glueckauf E., *Trans. Faraday Soc.*, 51, 34 (1955).
26. Glueckauf E., *Ion Exchange and Its Applications*, London, Society of Chemical Industry, 1955, p. 34.
27. Гельферих Ф., *Иониты*, ИЛ, М., 1962.
28. Helfferich F. G., Peterson D. L., *Science*, 142, 661 (1963).

Глава 7

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА В ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Ионообменная колонка проста по устройству, поэтому и техника эксперимента в ионообменной хроматографии в принципе достаточно проста. Из трех стадий хроматографического опыта — приготовления колонки, ее эксплуатации и анализа раствора, вытекающего из колонки, — первые две не представляют труда. Наиболее трудоемка последняя стадия — анализ фильтрата.

А. ПРИГОТОВЛЕНИЕ КОЛОНКИ

О приготовлении и эксплуатации ионообменных колонок было уже достаточно сказано в гл. 5. Здесь остается добавить два небольших замечания. Во-первых, для хроматографических опытов с трудноразделяемыми смесями следует использовать значительно более длинные колонки, чем в опытах «нехроматографического назначения». Во-вторых, при подготовке и проведении хроматографического опыта следует с вниманием относиться к упаковке в колонку зерен смолы: недостаточно тщательная упаковка способствует образованию «каналов», что вызывает в свою очередь неравномерность течения раствора, сильно влияющую на эффективность разделения.

А.1. Зернение смолы

Ширина хроматографической зоны сильно зависит от размера зерен ионита. Поскольку ширина зоны в теории хроматографии отражается «высотой теоретической тарелки» (гл. 6), последняя уменьшается за счет измельчения смолы значительно, чем при изменении любых других параметров опыта. Казалось бы в соответствии с этим, что нужно стремиться использовать смолу столь мелкую, какую только можно получить. Однако с измельчением частиц увеличивается гидродинамическое сопротивление слоя, поэтому приходится искать оптимум. Нередко прибегают к подаче жидкости через колонку под давлением, для чего применяют насосы с контролируемой скоростью течения. Если раствор подавать в колонку без насоса под действием силы тяжести, то для колонок высотой 30—60 см целесообразно использовать смолу

зернением 200—400 меш. При этом, если высота столба жидкости составляет 100 см, а длина колонки 30 см, линейная скорость при заданном зернении будет составлять 1 см/мин; это означает, что из колонки с площадью поперечного сечения 1 см² будет вытекать в 1 мин 1 мл жидкости. Такая скорость течения является наи более подходящей для ионообменного разделения неорганических ионов, а также органических ионов, содержащих не более четырех атомов углерода.

Как уже упоминалось в гл. 5, следует удалять очень мелкие частицы, присутствующие в большом количестве во многих продажных смолах. Основную часть ионитной «пыли» можно отмыть декантацией, т. е. путем чередования операций перемешивания смолы с водой в больших химических стаканах, непродолжительного отстаивания для осаждения основной массы смолы и слива не успевшей отстояться суспензии, состоящей из воды и смоляной пыли. Процедуру повторяют несколько раз. Применяемая вода не должна, конечно, содержать пузырьков воздуха.

Для хроматографического разделения ионов и молекул большого размера необходимы более мелкие зерна. В биохимии часто применяют смолу зернением 325 меш или так называемую «коллоидальную» смолу, состоящую из зерен диаметром меньше 20 мк. Частицы столь малого размера очень трудно разделять на фракции методом просеивания.

Лучший способ разделения мелкой смолы на фракции нужного размера — это гидравлический [1]. Смолу помещают в большую делительную воронку грушевидной формы (образец Squibb 4-61) и закрывают ее сверху резиновой пробкой, в которую вставлена изогнутая стеклянная трубка, соединенная со съемным приемником. Через делительную воронку снизу вверх с определенной измеряемой скоростью пропускают воду. Скорость подачи воды постепенно увеличивают, и по мере этого в приемнике оседают частицы все большего размера. При правильном проведении этой методики можно добиться того, что 80% частиц будут иметь диаметр, отличающийся от номинального не более чем на 10%.

Для тонкого разделения смеси аминокислот в аналитических целях необходимо проверять не только зернение смолы, но также степень ее сшитости. Лучшие марки продажных ионитов отличаются, как правило, однородностью сшитости, но если все-таки возникает необходимость разделения смолы на фракции по степени сшитости, то оно может быть проведено методом флотации в растворах вольфрамата натрия известной плотности [2] (см. также ссылку [22], гл. 2). Вместо вольфрамата натрия можно использовать растворы тростникового сахара. Желательно также, чтобы смола состояла из одинаковых сферических зерен и при этом содержала как можно меньше обломков; при изготовлении смолы этот фактор выдерживается лучше всего.

Чтобы понять, каких успехов можно достичь в хроматографическом анализе при тщательном выполнении всех необходимых

мелочей, надо обратиться к работам Гамильтона [2, 3], который разделял смеси из 148 аминокислот в течение 24 ч. Разделение проводили на колонке длиной 125 см и шириной 0,636 см с сульфокатионитом дауэкс-50, содержащим 8,5% сшивающего агента, диаметр частиц составлял при этом 17,5 мк, скорость течения раствора 0,5 мл/мин, давление $3,039 \cdot 10^4$ Па, температура в колонке 45—60 °С. Фильтрат смешивали с раствором нингидрина и пропускали через ячейку фотометра с непрерывной регистрацией светопоглощения. Чувствительность анализа составляла 10^{-10} моля аминокислоты.

А.II. Равномерность упаковки

Для разделения смесей методом элютивной ионообменной хроматографии колонки нужно готовить очень тщательно. После загрузки смолы колонку следует промыть водой, попеременно чередуя направление подачи воды. Для этого к выходу из колонки присоединяют через резиновую трубку делительную воронку, наливают в нее воду и, попеременно поднимая и опуская воронку, заставляют воду проходить через слой смолы вверх и вниз; при подаче вверх вода должна иметь достаточно большую скорость для того, чтобы разрыхлить смолу. В результате этой операции из колонки удаляются пузырьки воздуха, а смола в колонке сортируется по размерам частиц; при этом частицы большего размера оказываются в нижних, а меньшего размера в верхних слоях колонки. В любом сечении колонки зерна смолы должны быть примерно одинакового размера, а их упаковка равномерной и близкой к упаковке сферических частиц. Чтобы частицы хорошо рассортировались, колонку следует ставить вертикально.

Лучшим способом обратного промывания колонки является подача воды наверх перистальтическим насосом с переменной скоростью. К верхней части колонки нужно присоединить другую колонку или просто резервуар, достаточно большой для того, чтобы задержать смолу. При использовании насоса можно применять любой раствор или растворитель.

Если при этом используют водопроводную воду, то нужно обязательно удостовериться, что она не содержит пузырьков воздуха. Сарджент [3а], правда, пришел к выводу, что пузырьки воздуха играют меньшую роль в разупорядоченности упаковки колонки, чем это принято считать.

А.III. Определение свободного объема и обменной емкости колонки

«Свободный объем» ионообменной колонки включает не только пространство между зернами смолы, но также и «мертвый объем», т. е. объем колонки, начиная от нижнего слоя смолы и кончая выходом из нее или прибором, анализирующим элюат. Нужно стремиться к тому, чтобы этот объем был как можно меньше. Для определения свободного объема колонки через слой смолы пропускают раствор любого необмениваемого вещества и измеряют объем до появления этого вещества в фильтрате. Выбор вещества зависит, естественно, от типа обменника. Используют поливиниловый спирт, а также растворимые полисахариды.

Для смол со степенью сшитости более 8% годится раствор тростникового сахара, а также растворы полифосфатов, которые иногда «метят» радиоактивным ^{32}P .

Свободный объем колонки со слабосшитыми ионообменными смолами, поглощающими ионы в соответствии с доннановским равновесием (гл. 2), можно определять очень просто, путем пропускания через колонку разбавленного раствора такого сильного электролита, который легко определяется аналитически и содержит ион, одинаковый с обмениваемым ионом смолы. Тем самым свободный объем колонки с сульфосмолкой в H^+ -форме можно найти путем пропускания разбавленного (скажем, 0,001 М) раствора соляной кислоты. Если обменник находится в Na^+ -форме, пропускают раствор хлорида натрия, а в фильтрате анализируют хлорид-ион (или измеряют электропроводность фильтрата, чтобы заметить проскок). Для ионообменников, таких, как полистирольные смолы, выпускаемых в продажу в виде сферических зерен, отношение свободного объема колонки к объему слоя смолы V/V_b не зависит от средних размеров частиц и возрастает с увеличением содержания дивинилбензола в смоле [36]. Значение V с точностью, достаточной для всех практических задач, можно найти путем умножения высоты колонки на площадь ее поперечного сечения и на соответствующее значение V/V_b , взятое

Таблица 25

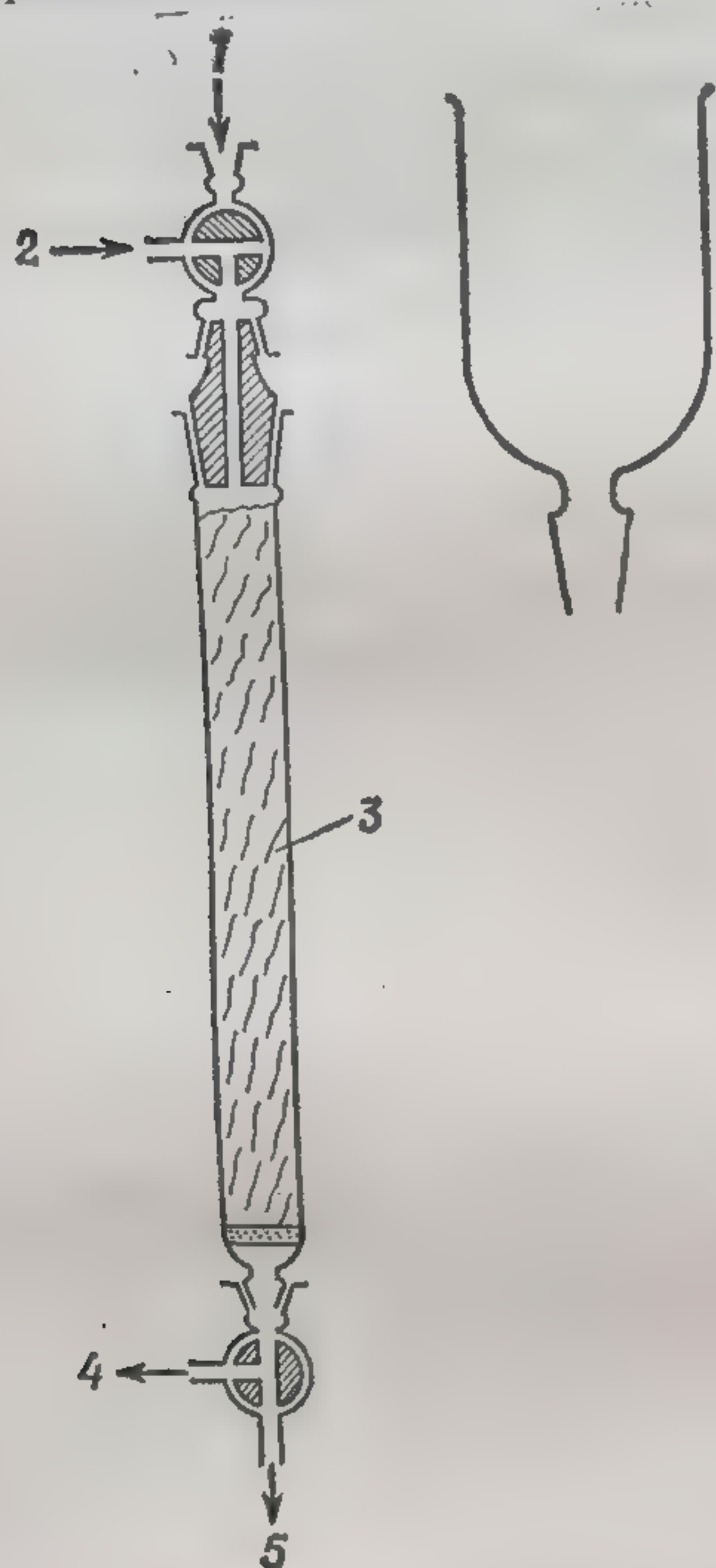
Доля свободных объемов смол

Марка смолы	Степень сшитости	V/V_b	Стандартное отклонение
Дауэкс-50 (полистиролсульфокислотная)	2	0,304	0,010
	4	0,327	0,017
	8	0,379	0,010
	16	0,395	0,016
Дауэкс-1 (полистирольная смола с четвертичноаммониевыми группами в хлоридной форме)	2	0,351	0,022
	4	0,350	0,012
	8	0,390	0,015
	10	0,396	0,024

из табл. 25. Эти значения — средние из четырех, полученных для различных растворов, с введением поправки на поглощение по равновесию Доннана.

Обменную емкость колонки можно измерить различными способами в зависимости от системы. Для нахождения емкости колонки с катионитом его переводят в H^+ -форму, вымывают из свободного объема кислоту, пропускают затем избыток раствора хлорида натрия или калия и титруют кислоту в фильтрате. Если при переводе смолы в H^+ -форму она заметно набухает, про-

цедура определения обменной емкости испортит упаковку зерен в колонке. Обычно целесообразнее всего находить обменную емкость специально смонтированной небольшой колонки известного объема (например, 2 см³), заполненной тем же ионитом, что и в хроматографической колонке.



Б. ПРОВЕДЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПЫТА

Б.1. Введение пробы в колонку

Анализируемую пробу вводят в колонку для элютивной хроматографии по возможности в малом объеме и при относительно большой концентрации. Компоненты пробы должны быть сорбированы в верхней части колонки в виде тонкого равномерного слоя. Тем самым следует обращать некоторое внимание на способ введения пробы в колонку. Если ее вводить пипеткой, нужно следить за тем, чтобы верхние слои смолы как можно меньше перемешивались,

Р и с. 32. Схема хроматографической колонки с кранами.

1 — шприц для введения пробы; 2 — подача раствора; 3 — смола; 4 — выход раствора; 5 — ввод для прямой или обратной промывки.

а перед пропуском элюирующего раствора раствор пробы спускать до верхнего уровня слоя смолы. После этого сначала следует ввести в колонку элюирующий раствор небольшого объема для споласкивания внутренних стенок колонки выше слоя смолы и только потом промывать колонку элюирующим раствором.

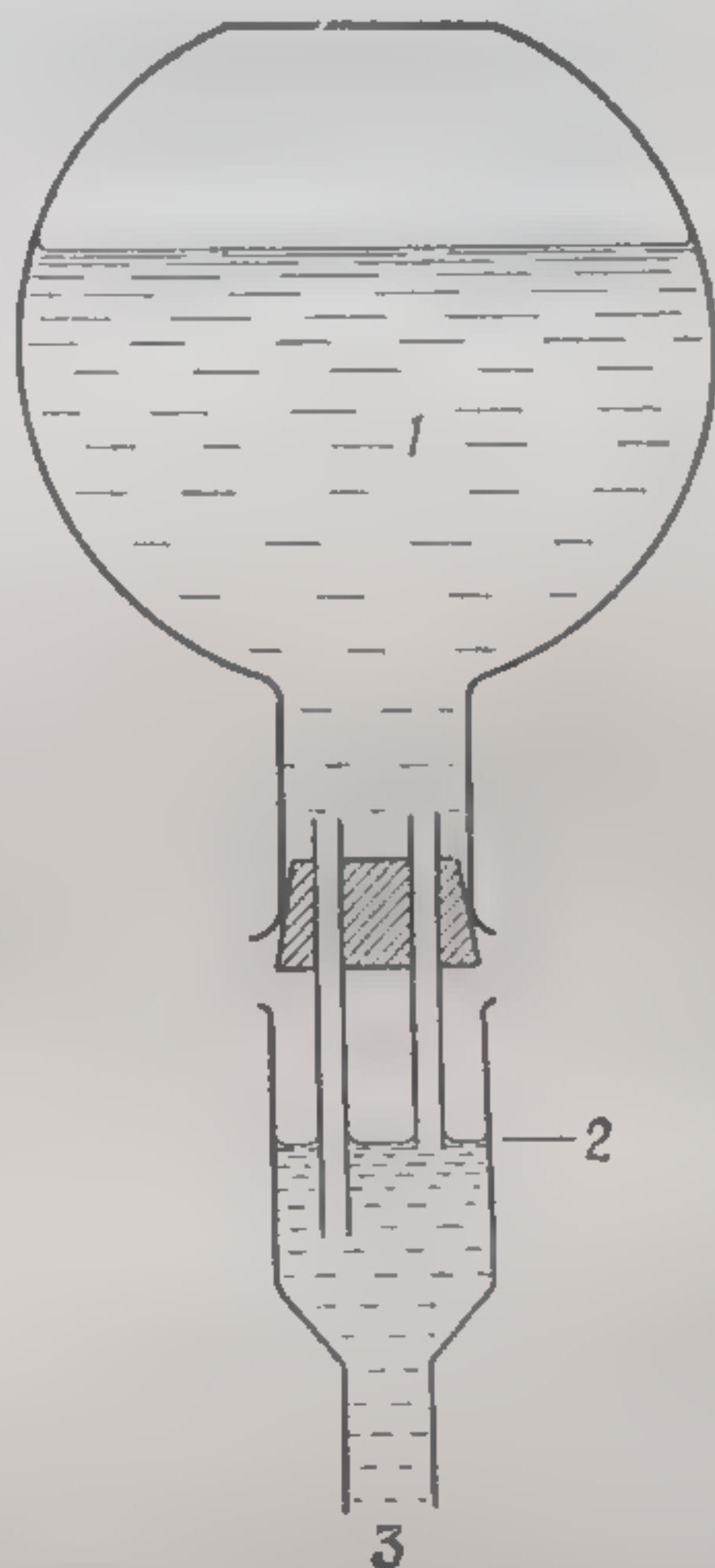
В тех случаях, когда позволяют обстоятельства, лучше вводить пробу шприцем через патрон с трехходовым краном (рис. 32); пространство между местом ввода пробы и верхним слоем смолы должно быть при этом как можно меньше.

Установку можно снабдить многоходовыми кранами для изменения элюирующего раствора во время опыта. Можно использовать также установку для градиентного промывания (гл. 6).

Б.II. Режим течения раствора

Разделительная способность колонки, выражаемая «числом теоретических тарелок», обратно пропорциональна корню квадратному из скорости течения, если обмен лимитируется внутренней диффузией. Поэтому желательно, чтобы скорость течения была постоянной. Если к тому же использовать непрерывную запись анализа фильтратов, а она, вообще говоря, основана на регистрации времени течения раствора, а не его объема, то постоянство и воспроизводимость скорости становятся особенно существенными. Течение под действием силы тяжести постоянно при условии, что колонка не засорена и ее гидродинамический режим во время элюирования не меняется. Если поток регулируют по удельному весу, нужно использовать постоянный напор жидкости. Очень простая установка для этого показана на рис. 33.

Для создания высокого или переменного гидродинамического режима используют механический насос. Для низких давлений, удобны перистальтические насосы, но даже двухканальные перистальтические насосы не могут полностью устранить флуктуации



Р и с. 33. Схема прибора для создания постоянной скорости течения:

1 — резервуар; 2 — постоянный уровень; 3 — к колонке.

давления, характерные для этого типа насосов. Для более высоких давлений применяются насосы с поршнями и клапанами; существуют также многоцилиндровые насосы, которые перекачивают жидкости так равномерно, что обеспечивают постоянную скорость с точностью до нескольких десятых процента.

В. АНАЛИЗ ФИЛЬТРАТА

В.I. Пробоотборники

Наиболее распространенный способ анализа фильтрата после хроматографических колонок — фракционный. Фильтрат собирают сначала в виде фракций и каждую фракцию по мере ее от-

бора анализируют. Существуют и автоматические пробоотборники различных типов. Каждый из них снабжен рядом пробирок, которые перемещаются так, чтобы в определенные равные промежутки времени одна из пробирок оказывалась у выхода из колонки. Механизмы для перемещения пробирок различаются в соответствии с типом пробоотборника. В некоторых пробоотборниках считается число капель; после того как упало соответствующее число капель, диск с пробирками передвигается. Другие работают по принципу сифона, жидкость из колонки собирается в сифонную трубку, и, когда сифон опоражнивается — разряжается в приготовленную пробирку для анализа, приводится в действие реле с небольшим временем запаздывания, которое передвигает штатив с приемниками. Реле может срабатывать от электрического контакта или при рефракции луча света, проходящего через приемную трубку сифона. Диск пробоотборника может передвигаться также через определенные промежутки времени. Все эти устройства имеют свои преимущества и недостатки. Работа устройств с сифоном и счетом капель связана с поверхностным натяжением текущей жидкости, поэтому принцип сифона и счета капель пригоден для водных растворов, но не подходит для жидкостей с низким поверхностным натяжением, таких, как ледяная уксусная кислота или этиловый спирт.

В. II. Химические анализы

После отбора проб их нужно проанализировать. Чем проще и быстрее метод анализа, тем лучше. Идеальны физические методы, такие, как абсорбция света или измерение γ -излучения. Сложных химических методов нужно избегать. Можно, конечно, сначала быстрыми физическими методами определить местонахождение хроматографических пиков, а затем провести точный химический анализ нужных фракций.

Химические анализы можно выполнять автоматически, путем распределения реагентов насосами, дозирующими их соотношение регулируемыми клапанами. Автоматический анализатор «Auto Analyser» может служить для непрерывного анализа отдельных проб [4] и для контроля в потоке [3]. Прибор был изобретен для проведения клинических анализов крови [5, 6], но вскоре он нашел применение для анализа хроматографических фильтратов. Например, сахара и оксикислоты смешивают с хромовой и концентрированной серной кислотами и измеряют абсорбцию света восстановленным ионом хрома (III) [7]; после разделения смеси орто-, пиро- и средних ортофосфатов на анионите они определяются в виде синих гетерополисоединений [8]. Для осуществления медленных реакций смешанные растворы пропускают через длинный змеевик или узкую трубку спиралевидной формы при нуж-

ной темп
ции света
можно п

Ионо
универс
так успе
ной хро
аналог
Тем не
состава

Один
вой обл

Р и с. 3
рефрак

1 — под
3 — к ф
л

меняе
леоти
руем
ты, д
дозат
пред
Д
соед
ренн
чувс
метр
при

ной температуре. Конечное измерение основано обычно на абсорбции света; используют также эмиссионные методы, но в принципе можно применить любой физический метод измерения.

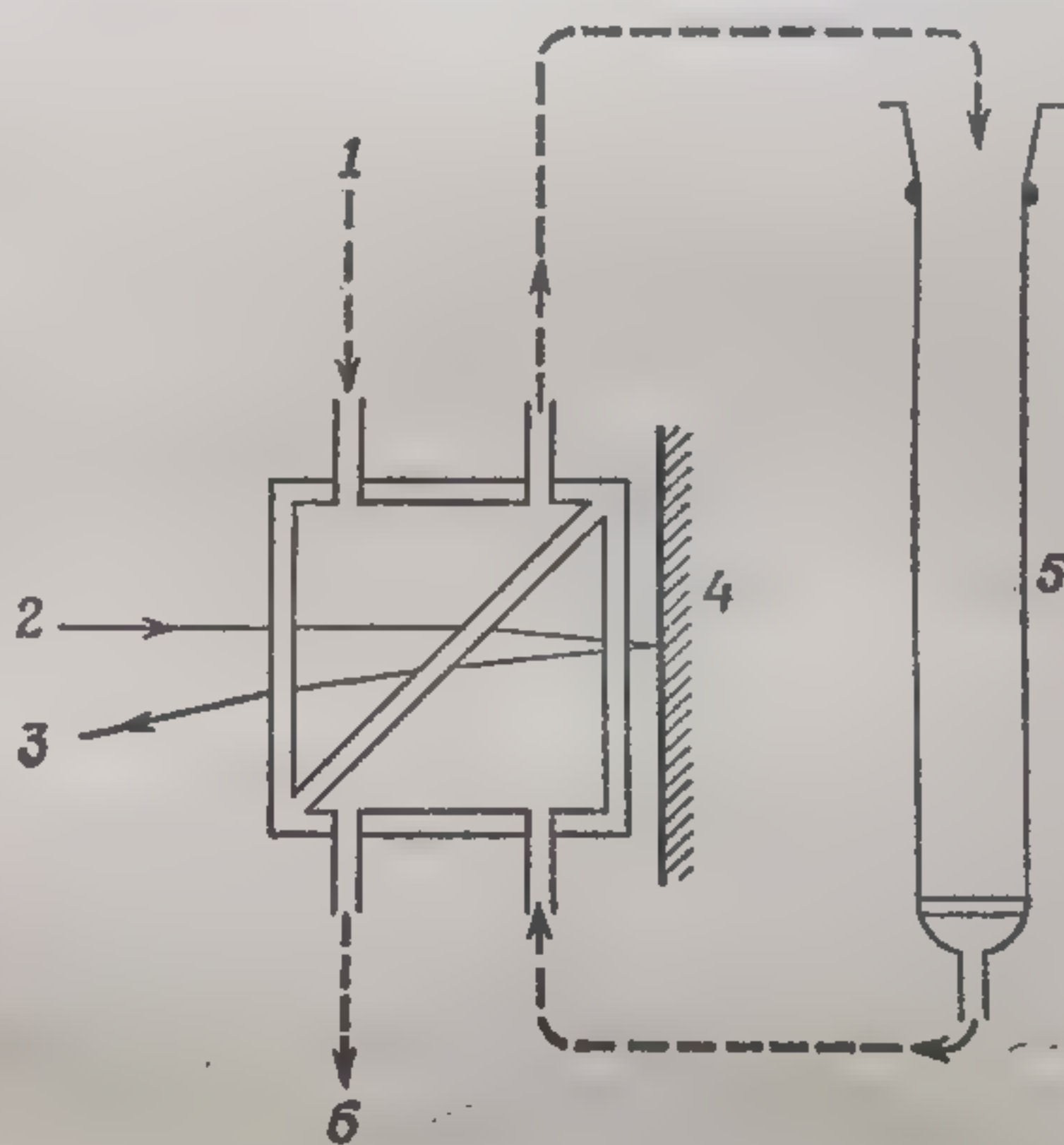
В.И.а. Методика проведения непрерывных анализов

Ионообменная хроматография нуждается в чувствительных универсальных методах контроля фильтрата в потоке, которые так успешно применяются в газовой хроматографии. В жидкостной хроматографии нет метода, по простоте и универсальности аналогичного измерению теплопроводности при анализе газов. Тем не менее существует ряд методов непрерывной регистрации состава фильтратов.

Один из них — абсорбция света в видимой или ультрафиолетовой области спектра. Абсорбция в ультрафиолетовой области при-

Р и с. 34. Схема дифференциального рефрактометра для измерений в колонке.

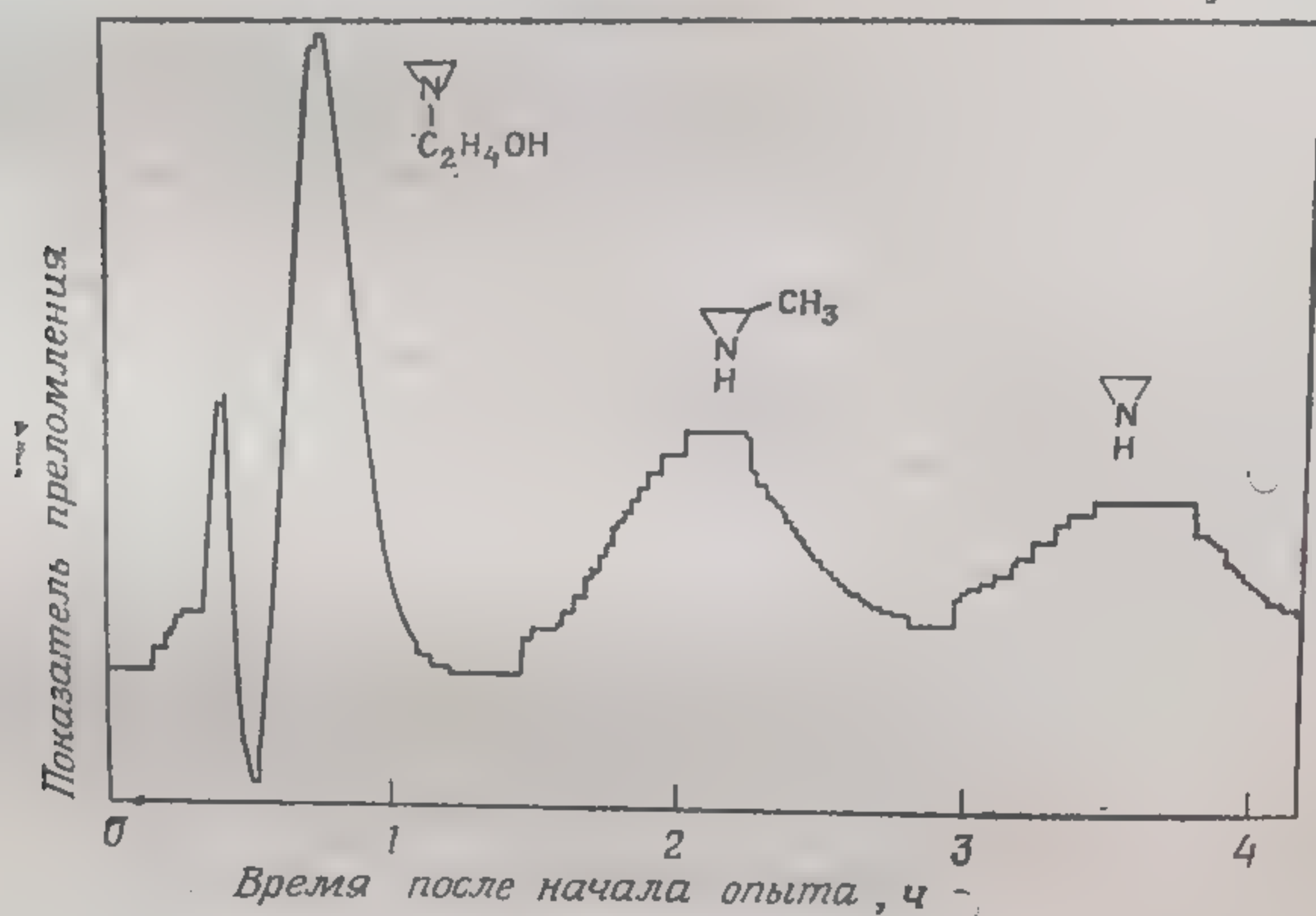
1 — подача раствора; 2 — луч света; 3 — к фотоячейкам; 4 — зеркало; 5 — колонка; 6 — вывод раствора.



меняется при анализе аминокислот и еще чаще при анализе нуклеотидов и производных нуклеиновой кислоты. Если анализируемые вещества сами не поглощают света, можно добавить реагенты, дающие с ними окрашенное соединение; с помощью насосов-дозаторов это можно делать непрерывно, о чем говорилось в предыдущем разделе.

Другим общим свойством, специфическим для органических соединений, является показатель преломления. Любое растворенное вещество влияет на показатель преломления раствора; чувствительность самопишущего дифференциального рефрактометра [9, 10] порядка 10^{-6} единиц и менее. Принцип действия этого прибора показан на рис. 34. Имеется стеклянная ячейка, разде-

ленная по диагонали пополам. Жидкость из одной половины ячейки поступает в ионообменную колонку, а затем в другую половину ячейки. Луч света, проходя через ячейку, не преломляется, если жидкости в обеих половинах ячейки имеют одинаковый показатель преломления, но если их показатели преломления различны, луч света, проходя через эту половину ячейки, преломляется. Эффект удваивается при обратном ходе луча через ячейку. Отраженный зеркалом луч раздваивается и попадает в две фотоячейки. Если токи в двух фотоячейках не уравновешены, срабатывает механизм, который передвигает тонкую стеклянную призму и перемещает луч для восстановления равновесия, в то же самое время передвигая перо самопишущего потенциометра. В ре-



Р и с. 35. Запись рефрактометра; хроматографическое разделение пропилен- и этилениминов на колонке (30 см/30 мл) с сульфокислотной смолой в Ni^{2+} -форме при вымывании 1 М NH_3 .

зультате получают запись показателя преломления света в зависимости от времени.

Типичный пример записи приведен на рис. 35. Он отражает разделение смеси пропиленimina и этиленимина методом хроматографии с обменом лигандов (гл. 8).

Острый пик перед двумя пиками иминов — это пик иона аммония, вытесненного из колонки. Недостаток применения рефрактометрии для снятия хроматограмм в том, что любое изменение в составе жидкости влияет на запись. Такие изменения могут вызвать небольшие колебания температуры и давления из-за сдвига равновесия между раствором и обменником, что приводит к необходимости защищать колонку от колебаний температуры.

Рефрактометрический контроль не сочетается с градиентным элюированием.

Для непрерывных анализов фильтратов, содержащих ионы щелочноземельных металлов, была использована *пламенная фотометрия* [11]. При измерении эмиссии в пламени требуется предварительное отделение металлов друг от друга, так как присутствие одного элемента влияет на эмиссию другого, и, если не производить предварительного отделения, для получения количественных результатов необходима дополнительная трудоемкая калибровка.

Для некоторых целей можно использовать разного рода *электрометрические* методы. Например, при хроматографическом разделении смеси нитратов, ацетатов и боратов на ионообменнике на основе целлюлозы [12] записывают электропроводность фильтрата; элюентом служит вода или очень разбавленная соляная кислота. Однако большинство растворов, применяемых в ионообменной хроматографии, обладают такой высокой электропроводностью, что небольшие изменения, происходящие во время элюирования, почти не отражаются на электропроводности. Измерение электродного потенциала применяют также редко; в хроматополярграфии используют капельно-ртутный электрод, помещенный на выходе из колонки [13]. Хроматополярграфия применима к анализу органических соединений, а также при разделении ионов переходных металлов как на катионитах [14], так и на анионитах [15].

В основе нового метода наблюдения за фильтратом в жидкостной хроматографии ионных и неионных веществ лежит измерение *теплоты адсорбции*. Метод имеет большую чувствительность и характеризуется линейными зависимостями для широкого круга значений [16].

Исследователям открыты широкие возможности для поиска многих других методов наблюдения за работой колонки. К сожалению, большинство из них будет иметь ограниченное использование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hamilton P. B., Anal. Chem., 30, 914 (1958).
2. Hamilton P. B., Anal. Chem., 35, 2055 (1963).
3. Hamilton P. B., Anderson R. A., Anal. Chem., 31, 1504 (1959).
- 3a. Sargent R. N., Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., 2, 89 (1963).
- 3b. Manalo G. D., Turse R., Rieman W., Anal. Chim. Acta, 21, 383 (1959).
4. Skeggs L. T., Am. J. Clin. Pathol., 28, 311 (1957).
5. Skeggs L. T., Anal. Chem., 38, 31A (May 1966); review entitled «New dimensions in medical diagnoses».
6. Skeggs L. T., Clin. Chem., 10, 918 (1964).
7. Alfredsson B., Bergdahl S., Samuelson O., Anal. Chim. Acta, 28, 371 (1963).
8. Lundgren D. P., Anal. Chem., 32, 824 (1960); Lundgren D. P., Loeb N. P., ibid., 33, 366 (1961).

9. Coulson R. D., *Rev. Sci. Instr.*, **34**, 1418 (1963).
10. Schimomura K., Walton H. F., *Anal. Chem.*, **37**, 1012 (1965).
11. Pollard F. H., Nickless G., Spincer D., *J. Chromatog.*, **11**, 542 (1963); **13**, 224 (1964).
12. Duhne C., Ita O. S., *de, Anal. Chem.*, **34**, 1074 (1962).
13. Kemula W. in *Progress in Polarography* (ed. by Zuman P. and Kolt-
hoff I. M.), vol. 2, Wiley-Interscience Publishers, New York, 1962, p. 397.
14. Blaedel W. J., Todd J. W., *Anal. Chem.*, **30**, 1821 (1958).
15. Rebertus R. L., Cappel R. J., Bond G. W., *Anal. Chem.*, **30**, 1825 (1958).
16. Hupe K. P., Bayer E., *J. Gas Chromatog.*, **5**, 197 (1967).

Глава 8

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В этой главе будут рассмотрены примеры успешного применения хроматографического метода для разделения смесей, состоящих из двух и более компонентов. Огромное число таких работ уже опубликовано и продолжает из года в год публиковаться. Наиболее важные из них сведены в табл. 26 и 27. Мы рассмотрим здесь только несколько систем, наиболее типичных для данного класса соединений.

А. РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ

А.1. Металлы

Разделение ионов металлов является, как правило, результатом совместного действия двух факторов — избирательности ионного обмена и избирательности комплексообразования в растворе. Большинство ионов металлов в водном растворе взаимодействуют с общими анионами с образованием комплексов, и реакция сдвигается в сторону образования комплексов при добавлении неводных растворителей, понижающих диэлектрическую проницаемость. К этому мы вернемся несколько позже. Взаимодействие катионов с комплексообразующими анионами приводит к уменьшению положительного заряда катиона или изменению его до отрицательного, тем самым меняя его ионообменные свойства. В случае комплексообразования при высоких концентрациях анионов, как, например, у хлоридов, ионы металлов вытесняются с катионитов и сорбируются анионитами. С этим связан успех хроматографического разделения некоторых очень важных систем.

Единственные металлы, ионы которых вообще не образуют комплексов, не говоря, конечно, об аквакомплексах и гидратированных ионах, — это щелочные и щелочноземельные металлы. На них мы и остановимся в первую очередь.

Разделения неорганических ионов

Сокращения: А — анионообменник, К — катионообменник, Ц — целлюлоза, Хел — хелатный, И — неорганический, Ж — жидкий
нонообменник на твердом носителе
Элементы расположены в порядке, соответствующем периодической системе, начиная актинидами
Литература приведена в конце таблицы

Выделяемый элемент	Объект разделения или сопутствующие элементы	Обменник	Промывной раствор	Примечания	Литература
Щелочные металлы	Смесь щелочных металлов	К КН	HCl NH ₄ Cl	Вольфрамат циркония, молибдат	22 53
Li Cs	Na, K и др. Rb и др.	К КН	Метанол — HCl HNO ₃ , HCl	В морской воде Ферроцианидные обменники	82, 100 11, 32, 54, 74
Cu	Сточные воды Морская вода Na, Ca, Mn Ni, Zn, Sr, Fe	Хел К А А	NH ₄ NO ₃ HNO ₃ — HCl HCl	Вольфрамат Mo, P Pb, Zn сорб. Карбоксильная смола 1 н. HCl вымывает Cu ■ латуни	55 8, 97 12 84 30
Ag	Многие элементы	КЖ	HNO ₃	8 М HNO ₃ вымывает другие элементы; 1 М вымывает Ag	67
As	Многие элементы	К	HNO ₃ —H ₂ SO ₄	—	80
Щелочноземельные металлы	Смесь щелочноземельных элементов	Хел А	— HCl—HNO ₃	Pt металлы сорбируются	52 62
Be	Al, Mg	К КН	Лактат NH ₄ Cl	Град сит	74 53
Mg	Другие элементы	А	HCl	Водный раствор изопропанола	48
Ca	Ca, Sr	А	—	—	37, 96
	NaOH	К	(NH ₄) ₂ SO ₄	В соленой воде	16
	Sr, Ba	Хел К	HCl HNO ₃	Определение следов	98 60, 79
Sr	Соседние элементы	К	EDTA	Радиохимический	39
Zn	Cu, Cd, Ni	А	HCl	Припой; 0,01 н. HCl вымывает Zn	41
	Бронза	А	Тартрат	Zn вымывается последним	17
Cd	Zn, много Hg	Ц	Эфир — HCl	—	63
Hg	Многие элементы Метеориты Sn, Sb	Хел А А	— Тиомочевина HNO ₃	— Разделение следов То же	9 25 42
B	Соли щелочных металлов U	А А, К	HCl Кислоты	Маннитовый комплекс Использовали маннит	101 64, 102
Al	Cu, Pb, Sn Fe, Ti Другие элементы	А К Хел	Спиртовой раствор HCl HCl —	Al проходит Fe, Ti закомплексованы Al сорбируется	71 3 59, 94
Sc	Al, лантаниды Горные породы	К К, А	(NH ₄) ₂ SO ₄ HCl	Sc проходит То же	57 85
Y	Sr	К	Цитрат	Y вымыт	77
Sc, La	Al, Fe, Ga	К	HCl	—	91
Лантаниды	Смесь лантанидов	К	Окснизомаляная кислота	Градиент	26, 61, 105
Ga, In	Al, Fe, U	А	HBr — метанол	Ga удерживается	47
In	Zn, Sn	А	HCl, (NH ₄) ₂ SO ₄	HCl вымывает In	78, 90
Tl	Al, Mn, Cu, Fe	К	H ₂ SO ₄	4 н. вымывает Tl	81
Si	Фосфаты	А	HF—H ₂ SO ₄	—	95
Ti	Fe, Zn, Pb, Mn	К	Сульфосалицилат	Fe, Ti вымываются первыми	40
Ti, Zr	Fe, Mo, W, Nb	А	HF—HCl	Порядок вымывания Fe, Ti, W, Nb	21
Zr, Hf	Смесь Zr и Hf	А	H ₂ SO ₄	Отделение от других элементов	34, 93
Ge	As, Fe	А	HCl—CH ₃ COOH	Ge проходит	24, 49

Разделения неорганических ионов

Сокращения: А — анионообменник, К — катионообменник, Ц — целлюлоза, Хел — хелатный, Н — неорганический, Ж — жидкий ионообменник на твердом носителе

Элементы расположены в порядке, соответствующем периодической системе, кончая актинидами

Литература приведена в конце таблицы

Выделяемый элемент	Объект разделения или сопутствующие элементы	Обменник	Промывной раствор	Примечания	Литература
Щелочные металлы	Смесь щелочных металлов	К	HCl		22
		КН	NH ₄ Cl	Вольфрамат циркония, молибдат	53
Li	Na, К и др.	К	Метанол — HCl	В морской воде	82, 100
Cs	Rb и др.	КН	HNO ₃ , HCl	Ферроцианидные обменники	11, 32, 54, 74
			NH ₄ NO ₃	Вольфрамат Мо, Р	55
Cu	Сточные воды	Хел	HNO ₃	Рb, Zn сорб.	8, 97
	Морская вода	К	—	Карбоксильная смола	12
	Na, Ca, Mn	А	HCl	1 н. HCl вымывает Cu	84
	Ni, Zn, Sr, Fe	А	HCl	В латуни	30
Ag	Многие элементы	КЖ	HNO ₃	8 М HNO ₃ вымывает другие элементы; 1 М вымывает Ag	67
	Многие элементы	К	HNO ₃ —H ₂ SO ₄	—	80
Al	Многие элементы	Хел	—	Pt металлы сорбируются	52
	Cu	А	HCl—HNO ₃	—	62
Щелочноземельные металлы	Смесь щелочноземельных элементов	К	Лактат	Градиент	74
Be	Al, Mg	КН	NH ₄ Cl	—	53
	Другие элементы	А	HCl	Водный раствор изопропанола	48
Mg	Ca, Sr	А	—	—	37, 96
Ca	NaOH	К	(NH ₄) ₂ SO ₄	В соленой воде	16
	Sr, Ba	Хел	HCl	Определение следов	98
		К	HNO ₃	—	60, 79

Sr
ZnСоседние элементы
Cu, Cd, Ni

Бронза

Zn, много Hg

Многие элементы

Метеориты

К
А
А
Ц
ХелEDTA
HCl
Тартрат
Эфир — HCl
—
ТемочевинаРадиохимический
Припой; 0,01 н. HCl вымывает
Zn
Zn вымывается последним

Разделение следов

39

41
17

63

9

Sr	Соседние элементы	К	EDTA	Радиохимический	39
Zn	Cu, Cd, Ni	А	HCl	Припой; 0,01 н. HCl вымывает Zn	41
	Бронза	А	Тартрат	Zn вымывается последним	17
Cd	Zn, много Hg	Ц	Эфир — HCl	—	63
Hg	Многие элементы	Хел	—	—	9
	Метеориты	А	Тиомочевина	Разделение следов	25
	Sn, Sb	А	HNO ₃	То же	42
B	Соли щелочных металлов	А	HCl	Маннитовый комплекс	101
	U	А, К	Кислоты	Использовали маннит	64, 102
Al	Cu, Pb, Sn	А	Спиртовой раствор HCl	Al проходит	71
	Fe, Ti	К	HCl	Fe, Ti закомплексованы	3
	Другие элементы	Хел	—	Al сорбируется	59, 94
Sc	Al, лантаниды	К	(NH ₄) ₂ SO ₄	Sc проходит	57
	Горные породы	К, А	HCl	То же	85
Y	Sr	К	Цитрат	Y вымыт	77
Sc, La	Al, Fe, Ga	К	HCl	—	91
Лантаниды	Смесь лантанидов	К	Оксиизомасляная кислота	Градиент	26, 61, 105
Ga, In	Al, Fe, U	А	HBr — метанол	Ga удерживается	47
In	Zn, Sn	А	HCl, (NH ₄) ₂ SO ₄	HCl вымывает In	78, 90
Tl	Al, Mn, Cu, Fe	К	H ₂ SO ₄	4 н. вымывает Tl	81
Si	Фосфаты	А	HF—H ₂ SO ₄	—	95
Ti	Fe, Zn, Pb, Mn	К	Сульфосалицилат	Fe, Ti вымываются первыми	40
Ti, Zr	Fe, Mo, W, Nb	А	HF—HCl	Порядок вымывания Fe, Ti, W, Nb	21
Zr, Hf	Смесь Zr и Hf	А	H ₂ SO ₄	Отделение от других элементов	34, 93
Ge	As, Fe	А	HCl—CH ₃ COOH	Ge проходит	24, 49

Выделяемый элемент	Объект разделения или сопутствующие элементы	Обменник	Промывной раствор	Примечания	Литература
Sn	Mn, Fe, Co Многие элементы	K A	HCl HF	Sn проходит Sn сорбирован	14 15
Pb	Многие элементы Bi, Hg, Cd	A K	HCl HBr, 0,5 M	— Порядок вымывания Bi, Hg, Cd, Pb	58, 92 28
P	Кислородсодержащие анионы Серусодержащие анионы	A A	NaNO ₃ и др. NH ₄ Cl	— —	75, 103 76
V	Ti Многие элементы	K Хел	NaOH —	V вымыт V, Ti Fe удержаны	86 72
Nb, Ta	Zr, Hf	A	NH ₄ Cl—HF	Nb вымыт перед Ta	33, 37
As	Sb, Sn, Hg Sb, разные	A A	HCl HCl—HI	As проходит —	42 104
Sb	As, Sn, Hg Многие элементы	A A	HCl—NH ₄ F HCl—H ₂ O ₂	Sb проходит —	42 6
Bi	Многие элементы Pb, Sn, Sb U, многие элементы	A A K	HCl—HBr HCl—HNO ₃ HNO ₃ — тетрагидрофуран	— — Bi, U проходят	28, 29 70 46
S	Тионаты Полисульфиды	A A	NaCl —	— —	83 1
Se, Te	As Смесь Se и Te	A K	HCl HBr	Порядок вымывания: Se, As, Te Порядок вымывания: Se, Te	88 68
Te	As, Sn, Fe, Zn	A	HF	Te удерживается	2
Cr	Другие элементы Известняк	Хел K	— Ацетат	Cr удерживается CrO ₄ проходит	56 18
Mo	W, другие элементы	K	HBr	Порядок вымывания: Mo, W	68

W	Mo, Ti Стали	K, A K	HCl—H ₂ O ₂ NaOH	— W проходит	87 10
F	Fe, P	A	HCl	F проходит	31
Галогениды	Смесь галогенидов	A	NaNO ₃	Порядок вымывания: F, Cl, Br, I	13, 38
Галогенаты	Смесь галогенатов	A	NaNO ₃	Порядок вымывания: IO ₃ , BrO ₃ , ClO ₃	89
I	IO ₃	A	NaNO ₃	—	4
Mn	U, другие элементы	A	HCl	Mn проходит	66
Re	Mo, другие элементы	A	HNO ₃ — тетрагидрофуран	ReO сорбируется	23, 46
Fe, Co, Ni	Смесь Fe, Co, Ni	A	HCl, неводный	Порядок вымывания: Fe, Ni, Co	48
Fe	Другие элементы	Хел	—	Fe сорбируется	20, 36
Co	Другие элементы	A	HCl — ацетон	Co связывается	50
Ni	Fe, Cd, Zn	A	HCl — ацетон	Ni связывается	27
Платиновые металлы	Другие элементы	Хел	—	Au также удерживается	52
	Смесь платиновых металлов и других элементов	A, K	—	—	5, 7, 99
Th	Многие элементы, Zr Многие элементы, La	K —	HClO ₄ —H ₂ SO ₄ HNO ₃ — ацетон	Th удерживается Th удерживается	65 43, 51
U	Многие элементы, Bi	K	HNO ₃ — тетрагидрофуран	U проходит	44
	Вода	A	—	U сорбируется	35
	Pu и т. д.	A	HCl—HF	U вымывается последним	69
Pu	Соседние элементы	K	EDTA	Pu удерживается	19, 96

Продолжение табл. 26

Выделяемый элемент	Объект разделения или сопутствующие элементы	Обменник	Промывной раствор	Примечания	Литература
Sn	Mn, Fe, Co	К	HCl	Sn проходит	14
	Многие элементы	А	HF	Sn сорбирован	15
Pb	Многие элементы	А	HCl	—	58, 92
	Bi, Hg, Cd	К	HBr, 0,5 M	Порядок вымывания Bi, Hg, Cd, Pb	28
P	Кислородсодержащие анионы	А	NaNO ₃ и др.	—	75, 103
	Серусодержащие анионы	А	NH ₄ Cl	—	76
V	Ti	К	NaOH	V вымыт	86
	Многие элементы	Хел	—	V, Ti Fe удержаны	72
Nb, Ta	Zr, Hf	А	NH ₄ Cl—HF	Nb вымыт перед Ta	33, 37
As	Sb, Sn, Hg	А	HCl	As проходит	42
	Sb, разные	А	HCl—HI	—	104
Sb	As, Sn, Hg	А	HCl—NH ₄ F	Sb проходит	42
	Многие элементы	А	HCl—H ₂ O ₂	—	6
Bi	Многие элементы	А	HCl—HBr	—	28, 29
	Pb, Sn, Sb	А	HCl—HNO ₃	—	70
	U, многие элементы	К	HNO ₃ — тетрагидрофуран	Bi, U проходят	46
S	Тионаты	А	NaCl	—	83
	Полисульфиды	А	—	—	1
Se, Te	As	А	HCl	Порядок вымывания: Se, As, Te	88
	Смесь Se и Te	К	HBr	Порядок вымывания: Se, Te	68
Te	As, Sn, Fe, Zn	А	HF	Te удерживается	2
Cr	Другие элементы	Хел	—	Cr удерживается	56
	Известняк	К	Ацетат	CrO ₄ проходит	18
Mo	W, другие элементы	К	HBr	Порядок вымывания: Mo, W	68

W	Mo, Ti	К, А	HCl—H ₂ O ₂	W проходит	87
	Стали	К	NaOH	F проходит	10
F	Fe, P	А	HCl	Порядок вымывания: F, Cl, Br, I	31
Галогениды	Смесь галогенидов	А	NaNO ₃	Порядок вымывания: IO ₃ , BrO ₃ , ClO ₃	13, 38
Перманганаты	Смесь галогенатов	А	NaNO ₃	—	89

Mo	W, другие элементы	К	Ацетат HBr	Сг удерживается CrO ₄ проходит Порядок вымывания: Mo, W	2 56 18 68
W	Mo, Ti Стали	К, А К	HCl—H ₂ O ₂ NaOH	— W проходит	87 10
F	Fe, P	А	HCl	F проходит	31
Галогениды	Смесь галогенидов	А	NaNO ₃	Порядок вымывания: F, Cl, Br, I	13, 38
Галогенаты	Смесь галогенатов	А	NaNO ₃	Порядок вымывания: IO ₃ , BrO ₃ , ClO ₃	89
I	IO ₃	А	NaNO ₃	—	4
Mn	U, другие элементы	А	HCl	Mn проходит	66
Re	Mo, другие элементы	А	HNO ₃ — тетрагидрофу- ран	ReO сорбируется	23, 46
Fe, Co, Ni	Смесь Fe, Co, Ni	А	HCl, неводный	Порядок вымывания: Fe, Ni, Co	48
Fe	Другие элементы	Хел	—	Fe сорбируется	20, 36
Co	Другие элементы	А	HCl — ацетон	Co связывается	50
Ni	Fe, Cd, Zn	А	HCl — ацетон	Ni связывается	27
Платиновые метал- лы	Другие элементы	Хел	—	Au также удерживается	52
	Смесь платиновых металлов и других элементов	А, К	—	—	5, 7, 99
Th	Многие элементы, Zr Многие элементы, La	К —	HClO ₄ —H ₂ SO ₄ HNO ₃ — ацетон	Th удерживается Th удерживается	65 43, 51
U	Многие элементы, Bi	К	HNO ₃ — тетрагидрофу- ран	U проходит	44
	Вода	А	—	U сорбируется	35
	Pu и т. д.	А	HCl—HF	U вымывается последним	69
Pu	Соседние элементы	К	EDTA	Pu удерживается	19, 96

1. *Algren P., Hartler N.*, Svensk Kem. Tidskr., 78, 404 (1966).
2. *Артюхин П. И., Гильберт Е. Н., Пронин В. А.*, Ж. аналит. хим., 22, 111 (1967).
3. *Babatchev G. M.*, Chim. Anal., 48, 258 (1966).
4. *Baker W. T., Owen G.*, Nature, 211, 641 (1966).
5. *Banbury L. M., Beamish F. E.*, Z. Anal. Chem., 211, 178 (1965).
6. *Baumgärtner F., Stärk H., Schöntag A.*, Z. Anal. Chem., 197, 424 (1963).
7. *Beamish F. E.*, Talanta, 14, 991, 1133 (1967).
8. *Biechler D. G.*, Anal. Chem., 37, 1054 (1965).
9. *Blastus E., Laser M.*, J. Chromatog., 11, 84 (1963).
10. *Bottei R. S., Trusk A.*, Anal. Chem. Acta, 37, 409 (1967).
11. *Boni A. L.*, Anal. Chem., 38, 89 (1966).
12. *Brooks R. R.*, Analyst, 85, 745 (1960).
13. *Burriel-Marti F., Herrero C. A.*, Inform. Quim. Anal., 17, 77 (1963).
14. *Burriel-Marti F., Herrero C. A.*, Chim. Anal., 48, 602 (1966).
15. *Chamberlain B. R., Leech R. J.*, Talanta, 14, 597 (1967).
16. *Christova R., Kruschevska A.*, Anal. Chim. Acta, 36, 392 (1966).
17. *De A. K., Sen A. K.*, Z. Anal. Chim., 211, 243 (1965).
18. *De A. K., Sen A. K.*, Talanta, 13, 1313 (1966).
19. *De Bortoli M. C.*, Anal. Chem., 39, 375 (1967).
20. *De Geiso R. C., Donaruma L. G., Tomic E. A.*, Anal. Chem., 34, 845 (1962).
21. *Dixon E. J., Headridge J. B.*, Analyst, 89, 185 (1964).
22. *Doege H. G., Gross-Ruyken H.*, Talanta, 12, 73 (1965).
23. *Doege H. G., Gross-Ruyken H.*, Mikrochim. Acta, 98 (1967).
24. *Драницкая Р. М., Луи Ц. Ц.*, Ж. аналит. хим., 19, 769 (1964).
25. *Ehmann W. D., Lovering L. F.*, Geochim. Cosmochim. Acta, 31, 357 (1967).
26. *Foti S. C., Wish L.*, J. Chromatog., 29, 203 (1967).
27. *Fritz J. S., Abbink J. E.*, Anal. Chem., 37, 1274 (1965).
28. *Fritz J. S., Garralda B. B.*, Anal. Chem., 34, 102 (1962).
29. *Fritz J. S., Garralda B. B.*, Anal. Chem., 34, 1387 (1962).
30. *Gerdes W. H., Rieman W.*, Anal. Chim. Acta, 27, 113 (1962).
31. *Glasoe O. S.*, Anal. Chim. Acta, 28, 543 (1963).
32. *Gorenc B., Kosta L.*, Z. Anal. Chem., 223, 410 (1966).
33. *Hague J. F., Machlan L. A.*, J. Res. Nat. Bur. Standards, 62, 11, 53 (1959).
34. *Hague J. L., Machlan L. A.*, J. Res. Nat. Bur. Standards, A65, 75 (1961).
35. *Hazan I., Korkisch J., Arrhenius G.*, Z. Anal. Chem., 213, 182 (1965).
36. *Hering R.*, Z. Chem., 5, 402 (1965).
37. *Hibbitts J. O., Oberthein H., Liu R., Kallmann S.*, Talanta, 8, 209 (1961).
38. *Holzappel H., Guertter O.*, J. Prakt. Chem., 35, 113 (1967).
39. *Ibbett R. D.*, Analyst, 92, 417 (1967).
40. *Inczedy J., Gabor-Klatsmanyi P., Erdey L.*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 50, 105 (1966).
41. *Jones S. L.*, Anal. Chim. Acta, 21, 532 (1959).
42. *Kiesel W.*, Z. Anal. Chem., 227, 13 (1967).
43. *Korkish J., Ahluwalia S. S.*, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 264 (1966).
44. *Korkisch J., Ahluwalia S. S.*, Anal. Chem., 38, 497 (1966).
45. *Korkisch J., Ahluwalia S. S.*, Anal. Chim. Acta, 34, 308 (1966).
46. *Korkisch J., Feik F.*, Anal. Chim. Acta, 37, 364 (1967).
47. *Korkisch J., Hazan I.*, Anal. Chem., 37, 707 (1965).
48. *Korkisch J., Feik F.*, Anal. Chem., 37, 757 (1965).
49. *Korkisch J., Feik F.*, Separation Sci., 2, 1 (1967).
50. *Korkisch J., Feik F.*, Separation Sci., 2, 169 (1967).
51. *Korkisch J., Hazan I.*, Talanta, 11, 523, 721, 1157 (1964).
52. *Koster G., Schmuckler G.*, Anal. Chim. Acta, 38, 179 (1967).
53. *Краус, Филлипс, Карлсон, Джонсон*, Труды 2-й Международной конф. по мирному использованию атомной энергии, т. 5, стр. 252, М., 1959.
54. *Krttil J.*, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 233 (1965).

55. *Krtil J., Krivy I.*, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1191 (1963).
56. *Kuehn G., Hoyer E.*, J. Prakt. Chem., 35, 197 (1967).
57. *Kuroda R., Nakagoni Y., Ishida K.*, J. Chromatog., 22, 143 (1966).
58. *Leclercq M., Duyckaerts G.*, Anal. Chim. Acta, 29, 139 (1963).
59. *Lederer M., Ossicini L.*, J. Chromatog., 22, 200 (1966).
60. *Lieser K. H., Bernhard H.*, Z. Anal. Chem., 219, 401 (1966).
61. *Marsh S. F.*, Anal. Chem., 39, 641 (1967).
62. *Mizuika A., Iida Y., Yamada K., Hirano S.*, Anal. Chim. Acta, 32, 428 (1965).
63. *Muzzarelli R. A. A.*, Talanta, 13, 809 (1966).
64. *Muzzarelli R. A. A.*, Anal. Chem., 39, 365 (1967).
65. *Набиванец Б. Н., Кудрицкая Л. Н.*, Ж. аналит. хим., 21, 40 (1966).
66. *Nakashima F.*, Anal. Chim. Acta, 30, 167, 255 (1964).
67. *Nelson F.*, J. Chromatog., 20, 378 (1965).
68. *Nelson F., Michelson D. A.*, J. Chromatog., 25, 414 (1966).
69. *Nelson F., Michelson D. A., Holloway J. H.*, J. Chromatog., 14, 258 (1964).
70. *Onuki S.*, Bunseki Kagaku, 12, 844 (1963).
71. *Onuki S., Watanuki K., Yoshino Y.*, Bunseki Kagaku, 15, 928 (1966).
72. *Petrie G., Locke D., Meloan C.*, Anal. Chem., 37, 919 (1965).
73. *Petrow H. G., Levine H.*, Anal. Chem., 39, 360 (1967).
74. *Pollard F. H., Nickless G., Spincer D.*, J. Chromatog., 11, 542 (1963); 13, 224 (1964).
75. *Pollard F. H., Nickless G., Rogers D. E., Rothwell M. T.*, J. Chromatog., 17, 157 (1965).
76. *Pollard F. H., Nickless G., Murray J. D.*, Nature, 209, 396 (1966).
77. *Porter C. R., Kahn B.*, Anal. Chem., 36, 676 (1964).
78. *Raby B. A., Banks C. V.*, Anal. Chim. Acta, 29, 532 (1963).
79. *Rane A. T., Bhatki K. S.*, Anal. Chem., 38, 1598 (1966).
80. *Rangnekar A. V., Khopkar S. M.*, Mikrochim. Ichnoanal. Acta, 1965, 642.
81. *Rangnekar A. V., Khopkar S. M.*, Indian J. Chem., 4, 318 (1966).
82. *Ratner R., Ludmer Z.*, Israel J. Chem., 2, 21 (1964).
83. *Schmidt M., Sand T.*, Z. Anal. Chem., 330, 188 (1964).
84. *Schrenk W. G., Graber K., Johnson R.*, Anal. Chem., 33, 106 (1961).
85. *Shimizu T.*, Anal. Chim. Acta, 37, 75 (1967).
86. *Shishkov D. A., Shishkova L.*, Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci., 16, 833 (1963).
87. *Shishkov D. A., Shishkova L., Koleva E. G.*, Talanta, 12, 857, 865 (1965).
88. *Simek M.*, Chem. Listy, 60, 817 (1966).
89. *Skloss J. K., Hudson J. A., Summiskey C. J.*, Anal. Chem., 37, 1240 (1965).
90. *Станчевская Е., Алимарин И. П., Цинцевич Е. П.*, Заводск. лаб., 28, 156 (1962).
91. *Strelow F. W. E.*, Anal. Chim. Acta, 34, 387 (1966).
92. *Strelow F. W. E.*, Anal. Chem., 39, 1454 (1967).
93. *Strelow F. W. E., Bothma C. J. C.*, Anal. Chem., 39, 595 (1967).
94. *Sykora V., Dubsky F.*, Coll. Czech. Chem. Commun., 32, 3342 (1967).
95. *Tagaki T., Hashimoto T., Sasaki M.*, Bunseki Kagaku, 12, 618 (1963).
96. *Toribara T. Y.*, Separation Sci., 2, 283 (1967).
97. *Turse R., Rieman W.*, Anal. Chim. Acta, 24, 202 (1961).
98. *Vander Reyden A. J., Van Lingen R.*, Z. Anal. Chem., 187, 241 (1962).
99. *Van Loon J. C., Beamish F. E.*, Anal. Chem., 36, 1771 (1964).
100. *Vesugi K., Murakami T.*, Bunseki Kagaku, 15, 482 (1966).
101. *Винковецкая С. И., Назаренко В. А.*, Заводск. лаб., 32, 1202 (1966).
102. *Wenzel A. W., Pietri C. E.*, Anal. Chem., 36, 208 (1964).
103. *Wiersma J. H., Sandoval A. A.*, J. Chromatog., 20, 374 (1964).
104. *Wise W. M., Williams J. P.*, Anal. Chem., 36, 19 (1964).
105. *Wish L., Foty S.*, J. Chromatog., 20, 585 (1965).

Хроматографическое разделение органических веществ
Сокращения такие же, как в табл. 26;
Л — хроматографическое разделение с обменом лигандов

Вещества	Обмен- ник	Промывной раствор, метод разделения, примечания	Литература
Ацетофенон	К	Фронтальный анализ; отделение от β -нафтола	46
Кислоты альдоновые	А	Ацетатный буфер	29
алифатические карбоновые	А	Нитрат — борат; особенно оксикислоты NaOAc (изменяющаяся концентрация, автоматика) Муравьиная кислота $Mg(OAc)_2$, $Zn(OAc)_2$, оксикислоты	21, 42 57 15 28, 30
ароматические карбоновые	К	Ацетон — $CH_2Cl_2-H_2O$	40
	А	HCl; порядок вымывания соответствует силе кислот $NaCl-CH_3OH$, замещенные бензойные кислоты; наиболее сильная кислота вымывается последней	22 20
сульфоновые	А	$NaCl$, $CaCl_2$, KBr	17, 19, 47
хлоруксусная	А	HCl, NaCl; в гербицидах	48
хлорбензойная	К	Водный раствор NaCl; высаливающая хроматография	18
нафтеновые фенольные	Л	CH_3OH ; в нефтяных продуктах	52
ненасыщенные уроновые	Л А	$CHCl_3-CH_3OH$ Ацетатный буфер	16 26, 38
Спирты гликоли, многоатомные спирты	А	Борат или вода	45, 55
Альдегиды и кетоны	А А, К	Бисульфит Высаливающая хроматография с $(NH_4)_2SO_4$	9 7
Алкалоиды	А, Л	Цитрат, бумажная хроматография	43
Амины алифатические	К, Н	Фосфат Zr; HCl в качестве элюента	36
ароматические этаноламины	Л К К	Водный аммиак HCl Борат натрия; триэтаноламин вымывается первым	24, 41 51 56

Вещества	Обмен- ник	Промывной раствор, метод разделе- ния, примечания	Литера- тура
ароматические	К	Водный раствор аммиака	53
Аминокислоты	К Л	Цитратные буферные растворы NH_3 ; Сд смола	3, 23, 44 2
серусодержащие	К	Цитратные буферные растворы	32
Аминосахара	К	Цитратные буферные растворы	6, 49
Антоцианины	Л	На алюмосиликатном геле	4
Антибиотики	К	Вода	31
Углеводороды	А	Водный раствор этилового спир- та (вплоть до концентрации 88%); сульфатная форма смолы	14, 37
Моносахариды	А	Бс рат — NaCl — глицерин]	50
Кумарины	К	10%-ный метиловый спирт	35
Сложные эфиры, ненасыщен- ные	Л	Водный раствор CH_3OH ; на смо- ле в Ag^+ -форме	39, 54
Гидразины	Л	Водный раствор аммиака; диме- тилгидразин вымывается пер- вым	41
Нитросоединения	К	Фронтальный анализ	46
Нуклеозиды	А	Ацетат натрия изменяющейся концентрации	1, 12
Нуклеотиды	К	Буферный раствор муравьиной кислоты	5
Пептиды	Л	Отделение от аминокислот	8
Фенолы	А	Бутанол — H_2O — CH_3COOH ; на сумаге	10
Пурины	А	Ацетат изменяющейся концен- трации	1
Пиримидины	К К Л	HCl ; пиримидины вымываются первыми Цитрат изменяющейся концен- трации NH_3 ; пиримидины выходят пер- выми	11 13 41

Вещества	Обмен- ник	Промывной раствор, метод разделе- ния, примечания	Литера- тура
Сульфонамиды	К	Конц. водный NH_3	33
Сульфоксиды	К	Вода и метиловый спирт	27, 34
Витамин В	К	Компоненты разделяют на тон- ком слое	25

1. Anderson N. G., Green J. G., Barber M. L., Ladd F. C., Anal. Biochem., 6, 153 (1963).
2. Arikawa Y., Makino I., Proc. Federated Biological Societies (Abstract), 25, 786 (1966).
3. Benson J. V., Jr. Patterson J. A., Anal. Chem., 37, 1108 (1965).
4. Birkofer L., Kaiser C., Donike M., J. Chromatog., 22, 303 (1966).
5. Blattner F. R., Erickson H. P., Anal. Biochem., 18, 220 (1967).
6. Brendel K., Roszel N. O., Wheat R. W., Davidson E. A., Anal. Biochem., 18, 147 (1967).
7. Breyer A., Rieman W., Anal. Chim. Acta, 18, 204 (1958).
8. Buist N. R. M., Donough O' Brien, J. Chromatog., 29, 398 (1967).
9. Christofferson K., Anal. Chim. Acta, 33, 303 (1965).
10. Clara I. T., J. Chromatog., 15, 65 (1964).
11. Cohn W. E., Science, 109, 377 (1949).
12. Cohn W. E., J. Am. Chem. Soc., 72, 1471 (1950).
13. Crampton C. F., Frankel F. R., Benson A. M., Wade A., Anal. Biochem., 1, 249 (1960).
14. Dahlberg J., Samuelson O., Acta Chem. Scand., 17, 2136 (1963).
15. Davies C., Hartley R. D., Lawson G. J., J. Chromatog., 18, 47, (1965).
16. Dutta S. P., Baruta A. K., J. Chromatog., 29, 263 (1967).
17. Funasaka W., Kojima T., Fujimura K., Kushida S., Bunseki Kagaku, 12, 1170 (1963).
18. Funasaka W., Kojima T., Fujimura K., Kushida S., Bunseki Kagaku, 15, 835 (1963).
19. Funasaka W., Kojima T., Fujimura K., Minami T., Bunseki Kagaku, 12, 466 (1963).
20. Funasaka W., Kojima T., Takeshima G., Kimoto J., Bunseki Kagaku, 11, 434 (1962).
21. Goudie A. J., Rieman W., Anal. Chim. Acta, 26, 419 (1962).
22. Hale D. K., Hawdon A. R., Jones J. I., Packham D. I., J. Chem. Soc., 1952, 3503.
23. Hamilton P. B., Anal. Chem., 35, 2055 (1963).
24. Sister A. G., Hill R. Sedgley, Walton H. F., Anal. Chim. Acta, 33, 84, (1965).
25. Huttenrauch R., Klotz L., Muller W., Z. Chem., 3, 193 (1963).
26. Johnson S., Samuelson O., Anal. Chim. Acta, 36, 1 (1966).
27. Krull L. H., Friedman M., J. Chromatog., 26, 336 (1967).
28. Larsson U. B., Isaksson T., Samuelson O., Acta Chem. Scand., 20, 1966 (1965).
29. Larsson U. B., Norstedt I., Samuelson O., J. Chromatog., 22, 102 (1966).
30. Lee K. S., Samuelson O., Anal. Chim. Acta, 37, 359 (1967).
31. Maehr H., Schaffner C. P., Anal. Chem., 36, 104 (1964).

32. Moore C. G.
33. Moore R.
34. Okano I.
35. Patel D.
36. Robertus
37. Samuelson
38. Samuelson
39. Scholfield
40. Seki T., J.
41. Shimomura
42. Shimomura
43. Soczewinski
44. Spackman
45. Spencer N.
46. Spitz H. I.
47. Stenerle H.
48. Цумович
49. Walborg E.
50. Walborg E.
51. Watkins S.
52. Webster P.
53. Wheaton T.
54. Wurster C.
55. Yaku F., A.
56. Yoshino Y.
57. Zerfing R.

A.I.a.

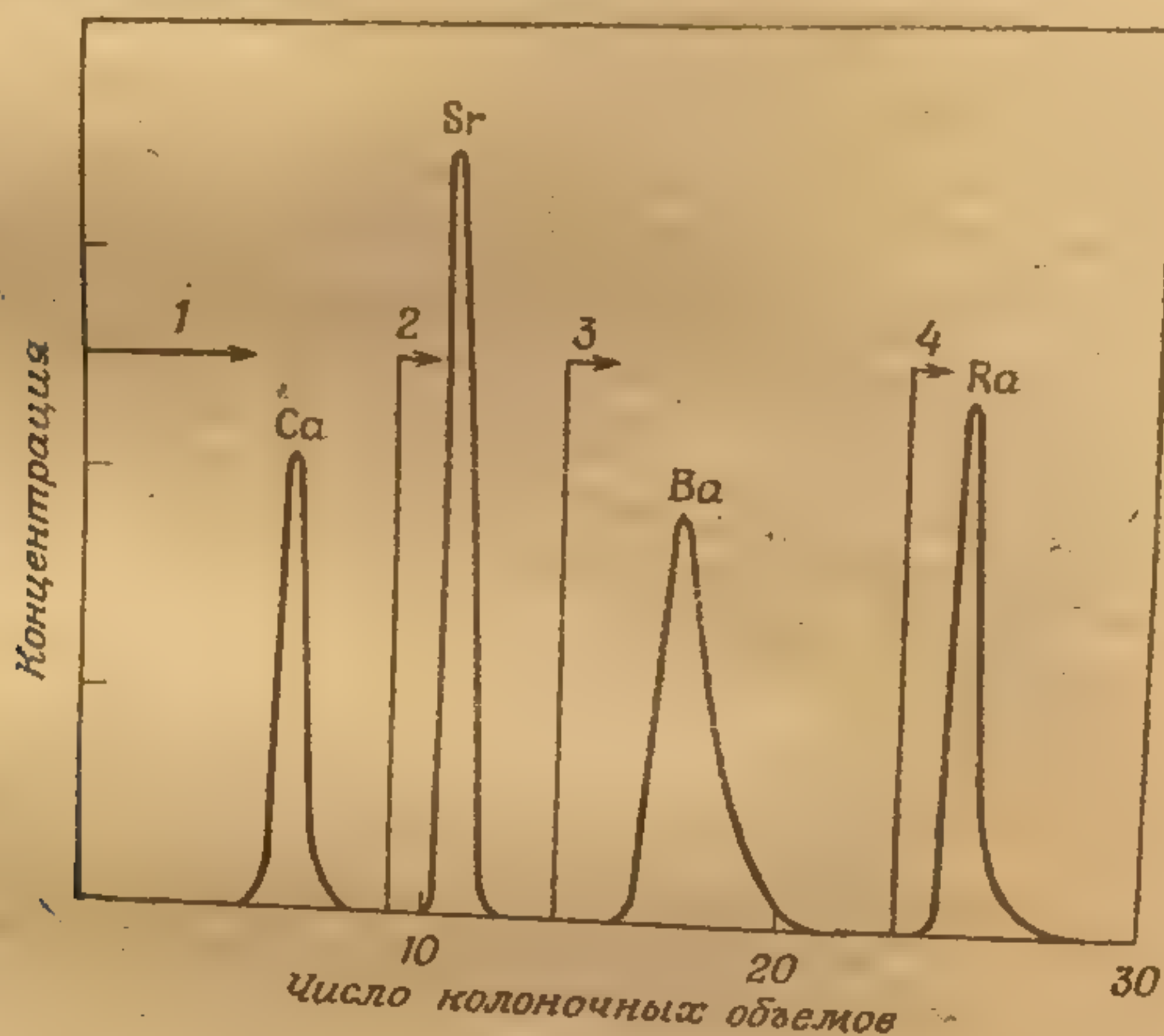
Смеси и
более эффек-
тивных ио-
нических ко-
лония. Коз-
менником и
для успешн-
обходимо по-
центрацию
боты Крауса
матом цирку-
мония, натри-
растворами х-
ния калций
подкислений
соответствен-
разделение н-
[3]; сначала
каль-

32. Marco C. de., Mosti R., Cavallini D., J. Chromatog., 18, 492 (1965).
33. Mooney R. P., Pasarela N. R., J. Agricult. Food Chem., 12, 123 (1964).
34. Okuno I., Latham D. R., Haines W. E., Anal. Chem., 39, 1830 (1967).
35. Patel D. J., Bajna S. L., Nature, 211, 963 (1966).
36. Rebertus R. L., Anal. Chem., 38, 1089 (1966).
37. Samuelson O., Swenson B., Acta Chem. Scand., 16, 2056 (1962).
38. Samuelson O., Thede L., J. Chromatog., 30, 556 (1967).
39. Scholfield C. R., Emken E. A., Lipids, 1, 235 (1966).
40. Seki T., J. Chromatog., 22, 498 (1966).
41. Shimomura K., Dickson L., Walton H. F., Anal. Chim. Acta, 37, 102 (1967).
42. Shimomura K., Walton H. F., Anal. Chem., 37, 1012 (1965).
43. Soczewinski E., Rojowska M., J. Chromatog., 27, 206 (1967).
44. Spackman D. H., Stein W. H., Moore S., Anal. Chem., 30, 1190 (1958).
45. Spencer N., J. Chromatog., 30, 566 (1967).
46. Spitz H. D., Rothbart H. L., Rieman W., Talanta, 12, 395 (1965).
47. Stenerle H., Z. Anal. Chem., 220, 413 (1966).
48. Цитович И. К., Кузьменко Е. А., Ж. аналит. хим., 22, 603 (1967).
49. Walborg E. F., Colb B. F., Adams-Mayne M., Ward D. N., Anal. Biochem., 6, 367 (1963).
50. Walborg E. F., Christénsson L., Gardell S., Anal. Biochem., 13, 177 (1965).
51. Watkins S. R., Walton H. F., Anal. Chim. Acta, 24, 334 (1961).
52. Webster P. V., Wilson J. N., Franks M. C., Anal. Chim. Acta, 38, 193 (1967).
53. Wheaton T. A., Stewart I., Anal. Biochem., 12, 585 (1965).
54. Wurster C. F., Copenhaver J. H., Shafer P. R., J. Am. Oil Chemists Soc., 40, 513 (1963).
55. Yaku F., Matshushima Y., Nippon Kagaku Zasshi, 87, 969 (1966).
56. Yoshino Y., Kinoshita H., Sugiyama H., Nippon Kagaku Zasshi, 86, 405 (1965).
57. Zerfing R. C., Veening H., Anal. Chem., 38, 1312 (1966).

А.1.а. Разделение ионов, не образующих комплексов

Смеси ионов щелочных и щелочноземельных металлов наиболее эффективно разделяют методом хроматографии на неорганических ионообменниках, таких, как фосфат и вольфрамат циркония. Коэффициенты распределения этих ионов между ионообменником и раствором различаются между собой так сильно, что для успешного проведения хроматографического разделения необходимо по мере вымывания каждого из ионов увеличивать концентрацию промывного раствора. Хорошо известны ранние работы Крауса с сотрудниками, в которых из колонки с вольфраматом циркония литий был вымыт 0,05 М раствором хлорида аммония, натрий 0,1 М, калий 0,5 М, рубидий 1,0 М и цезий 3,0 М растворами хлорида аммония [1]; на колонке с молибдатом циркония кальций, стронций, барий и радий были разделены слегка подкисленными растворами хлорида аммония с концентрациями соответственно 0,2, 0,5, 1,0 и 4,0 М [2] (рис. 36). Аналогичное разделение на молибдате циркония было выполнено Кемпбеллом [3]; сначала ионы магния были вымыты сульфатом аммония, ионы кальция, стронция и бария вымывались затем нитратом аммония.

Поиски методов разделения такого рода систем были вызваны необходимостью отделения радиоактивных цезия и стронция от продуктов деления осколков, получаемых в атомных реакторах. Описан целый ряд очень эффективных разделений рубидия и цезия с использованием таких обменников, как фосфомолибдат [4], фосфомолибдовольфрамат [5] и гексацианокобальто(II)феррат(II) [6]. Например, из колонки с фосфомолибдовольфраматом рубидий вымывали 1 М раствором нитрата аммония, а цезий 10 М раствором нитрата аммония. Стронций отделяют от каль-



Р и с. 36. Разделение щелочноземельных элементов на колонке с молибдатом циркония.

В качестве промывных растворов использовали смеси хлорида аммония и соляной кислоты следующих концентраций: 1 — 0,2 М NH_4Cl и 0,005 М HCl ; 2 — 0,5 М NH_4Cl и 0,005 М HCl ; 3 — 1 М NH_4Cl и 0,005 М HCl ; 4 — насыщенный раствор NH_4Cl и 0,01 М HCl . Концентрация по оси ординат дана в произвольных единицах.

ция, бария и других элементов вымыванием раствором нитрата аммония на колонке с фосфатом олова в качестве обменника [7]. Следовало бы отметить, что эти обменники имеют большее сродство к протону и их избирательность сильно зависит от рН, будучи наибольшей при низких рН, т. е. при минимальной сравнительной емкости поглощения ионов по отношению к ионам водорода. При высоких рН порядок избирательности может стать даже обратным.

Сульфосмолы полистирольного типа мало избирательны по отношению к цезию и рубидию, но позволяют хорошо разделять

другие щелочные металлы. Литий, натрий и калий успешно разделяют с помощью соляной кислоты [8]. Легко осуществить групповое отделение щелочных металлов от щелочноземельных [9], основываясь на различии их зарядов; в разбавленном (0,2—0,5 М) растворе соляной кислоты двухвалентные катионы сорбируются значительно сильнее. По мере увеличения концентрации кислоты различия в сродстве этих двух групп ионов уменьшаются в соответствии с законом действующих масс и константами равновесия (гл. 3).

Фриц и Карракер [10] провели разделение катионов с разными зарядами на полистиролсульфосмолу, используя в качестве промывного раствора перхлорат этилендиамина формулы $C_2H_4(NH_3)_2(ClO_4)_2$. Катион этой соли, имея двойной заряд, сильно сорбируется смолой, однако избыток этой соли, присутствующей во фракциях фильтрата, легко удаляют выпариванием и прокаливанием. Однозарядные катионы сразу же вытесняются с колонки, при пропускании 4—20 колоночных объемов 0,1 М раствора вытесняется большинство двухвалентных ионов. Затем концентрацию промывного раствора увеличивают до 0,5 М для десорбции трехвалентных ионов алюминия, скандия и иттрия. Церий и свинец вымываются с трехвалентными ионами.

В радиохимии стронций отделяют от иттрия и кальция от скандия промыванием колонки разбавленным раствором азотной кислоты на полистиролсульфосмолу; двухвалентные ионы появляются в фильтрате первыми, трехвалентные ионы после этого вымывают с колонки 2 М кислотой [11].

А.1.6. Катионный обмен в присутствии комплексообразующих реагентов

При разделении металлов методом ионообменной хроматографии в систему обычно вводят раствор какого-нибудь вещества, которое образует с компонентами разделяемой смеси комплексные соединения различной устойчивости. Ионы, имеющие «электронную конфигурацию инертных газов», т. е. ионы щелочноземельных элементов и группы скандий — иттрий — лантан, образуют комплексы преимущественно с оксисоединениями и оксианионами в противоположность таким ионам, как цинк и кадмий, расположенным в периодической таблице после ионов с недостроенной электронной оболочкой и образующим комплексы главным образом с аммиаком, а также с иодид и сульфат-ионами [12]. Комплексообразование ионов щелочноземельных металлов обусловлено главным образом электростатическими силами и поэтому ослабевает с увеличением ионных радиусов. Коэффициенты ионо-

обменного распределения возрастают по мере увеличения ионных радиусов (для обменников сульфокислотного типа; см. гл. 3). Таким образом, оба процесса взаимосвязаны; в результате поглощение ионов смолой с увеличением ионных радиусов быстро увеличивается.

Простейшие органические оксикислоты — гликолевая CH_2OHCOOH и молочная $\text{CH}_3\text{CHONCOOH}$. Из других кислот в хроматографии часто используют 2-метилмолочную или 2-оксизомасляную кислоту $(\text{CH}_3)_2\text{CONCOOH}$, винную и лимонную кислоты. Это слабые кислоты, и концентрации их анионов, которые и являются фактически комплексообразующими агентами, могут меняться в широких пределах просто при изменении pH.

Полард с сотр. [13] использовал буферные растворы молочной и 2-метилмолочной кислот для разделения щелочноземельных элементов на колонке с полистиролсульфосмолой. Наилучшие результаты были получены с буферными растворами 2-метилмолочной кислоты и аммиака: 0,8 М раствор при pH 4,15 вымывает магний; 1 М раствор при pH 5,0 — кальций, а затем стронций, 2 М раствор при pH 6,20 вымывает барий. Растворы были проанализированы методом пламенной фотометрии.

Для разделения редкоземельных элементов или ионов лантанидов используют буферные растворы оксикислот. Разделение этих элементов [14] (получаемых в качестве продуктов деления урана) на сульфокислотных смолах при помощи буферных растворов лимонной кислоты при pH 3,2—4,5 было одним из наиболее ранних крупных достижений метода элютивной ионообменной хроматографии. Первым вымывался лютеций, последним — лантан. Из-за «лантанидного сжатия» сила поглощения ионов смолой с увеличением атомного номера уменьшается, вместо того чтобы увеличиваться; ионный радиус с увеличением атомного номера уменьшается. Разница в объемах, соответствующих пикам соседних элементов, незначительна, однако по сравнению с крайними элементами ряда она велика. Поэтому выгодно применять градиентное элюирование [15].

Для разделения редкоземельных элементов были подробно исследованы буферные растворы лактата [15, 16], 2-метиллактата или α -оксиизобутирата [17] и EDTA [18]; дополнительные ссылки приведены в табл. 26.

Элементы группы «иттриевых земель» — иттрий, самарий, европий, гадолиний и тербий — лучше разделяются лактатом и α -оксиизобутиратом, чем цитратом. (Не следует забывать, что ионный радиус иттрия по своему размеру соответствует середине ряда лантанидов и поэтому в процессах разделения иттрий сопутствует редкоземельным элементам.) Для ионного обмена этих элементов в присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA) характерно хорошее различие коэффициентов распреде-

ления и соответственно объемов элюата для вымывания пиков. Однако при использовании EDTA пики шире и больше перекрыты, чем при использовании оксикислот, что связано, несомненно, с малой скоростью образования и диссоциации комплексов с EDTA [18].

Избыток элюента часто приходится удалять из фильтрата, а эта операция не всегда проста. Трудоемкость удаления оксикислот является недостатком их применения в качестве элюирующего агента. Легче избавиться от избытка EDTA, так как этилендиаминтетрауксусная кислота мало растворима в воде и после подкисления раствора может быть выкристаллизована. Малая растворимость EDTA становится ее недостатком при использовании элюирующих растворов с pH ниже 3.

Поскольку вышеупомянутые реагенты образуют с трехвалентными ионами комплексы более устойчивые, чем с двухвалентными, их применяют для разделения ионов разного заряда. Например, при аналитическом определении следов стронция-90 его сорбируют на колонке с катионитом, оставляют на один или два дня для накопления некоторого количества иттрия-90, обладающего β -излучением, и затем вымывают иттрий, оставляя на колонке стронций. Последний определяют измерением активности γ -лучей. Элюирование можно проводить цитратом, лактатом или раствором EDTA [19].

Для вымывания ионов металлов с колонок катионита часто используют этилендиаминтетрауксусную кислоту (EDTA или H_4Y). Наиболее реакционноспособна в смысле комплексообразования ее полностью депротонизованная форма Y^{4-} , концентрация которой при доведении раствора до соответствующего pH регулируется константой, имеющей величину порядка десять в пятнадцатой степени. Фриц и Умбрайт [20] изучали распределение некоторых металлов между 0,015 M раствором EDTA и катионитом в интервале pH 0,6—4,0. При сравнительном исследовании катионов различного заряда они заметили, что ионообменное поглощение увеличивается с ростом зарядов ионов заметнее, чем их способность к комплексообразованию в растворе. Тем не менее такие многозарядные ионы, как $Bi(III)$, $Zr(IV)$ и $Cu(II)$, при pH выше 1 снимаются со смолы на 99% и более. Трудно десорбируемые катионы, такие, как $Th(IV)$, почти всегда можно вымыть из колонки пропусканием раствора EDTA.

Устойчивость комплексов металлов с EDTA обычно уменьшается с увеличением ионных радиусов (негидратированных ионов), и соответственно этому возрастает степень вытеснения со смолы ионов меньшего размера, правда, с некоторыми исключениями. Так, в системах из двух ионов, например $Mg - Ca$ и $Al - Sc$, ион большего размера (Ca или Sc) образует и более устойчивое хелатное соединение, что, вероятно, можно объяснить

деформацией клешневидного кольца при замыкании его координационными связями.

Из других комплексообразующих реагентов, применяемых в элютивной ионообменной хроматографии, следует назвать оксалаты, которые вымывают из колонки железо(III) и алюминий из смеси их с бериллием [21]; тартраты, которые вымывают алюминий из смеси с медью [22], сульфосалицилаты, применяемые для той же смеси [22], и перекись водорода, вымывающая из колонки такие ионы переходных металлов, которые образуют с этим реагентом комплексные соединения; сюда относятся титан(IV) [23], ванадий(V) и молибден(VI) [24]. Можно было бы упомянуть и другие реагенты.

Особый интерес представляют растворы соляной кислоты, применяемые при разделении смесей на анионитах. Поскольку благодаря именно соляной кислоте, образующей с ионами металлов анионохлоридные комплексы, эти ионы способны задерживаться на анионитах, казалось бы, что в ее присутствии ионы металлов по той же причине не должны сорбироваться на катионитах. Однако влияние соляной кислоты на катионный обмен не столь уже велико. Сорбционная способность смол наиболее сильно проявляется по отношению к ионам высокого заряда; именно поэтому аниониты предпочтительно сорбируют полностью координированные хлоридные комплексы как наиболее сильно отрицательно заряженные, в то время как катиониты — незакомплексованные катионы, обладающие наибольшими положительными зарядами. Эта точка зрения обсуждается более полно в гл. 11. Тем не менее для элюирования металлов, образующих устойчивые хлоридные комплексы, таких, как ртуть(II), цинк(II), кадмий(II), железо(III) [25], цирконий(IV) [26], бериллий [27] и палладий [28], соляная кислота является более сильным элюирующим реагентом, чем азотная и серная кислоты. В присутствии серной кислоты на анионите сорбируется уран(VI), с катионита уран снимают тоже серной кислотой; аналогично ведет себя и азотная кислота по отношению к торью(IV) [29].

Все эти явления более заметны при возрастании концентрации кислоты до нужной, так как с ростом концентрации ионов комплексообразующих реагентов сильно увеличивается доля выделения ионов между полистиролсульфосмолы и растворами азотной, серной и соляной кислот вплоть до концентрации раствора 4,0 н. на примере пяти металлов. Переходя во время элюирования от одной кислоты к другой и постепенно увеличивая их концентрации, можно осуществить ряд замечательных хроматографических разделений (см. табл. 28 и рис. 37).

При еще более высоких концентрациях кислоты коэффициенты селективности нередко начинают возрастать вместо того,

чтобы
и поря
ной к
смоло
В 12
ратель
бирова
ния эт
Вероя

Р и с.
фопол

Промы
ли 0.20

ионо
роль
смо

И
нить
ный
при
сорб
бавл
так
мень
до с
вии

чтобы уменьшаться в соответствии с законом действующих масс, и порядок селективности резко меняется. Из 6 н. раствора соляной кислоты железо(III) сильно сорбируется полистиролсульфосмолой, примерно из 2—4 н. раствора он сорбируется минимально. В 12 н. хлорной кислоте наблюдается обратный порядок избирательности ряда кальция — стронций — барий; наиболее сорбирован кальций, наименее — барий; коэффициент распределения этих трех ионов составляет при этом 900, 70 и 5 мл/г [31]. Вероятнее всего, инверсия происходит вследствие дегидратации

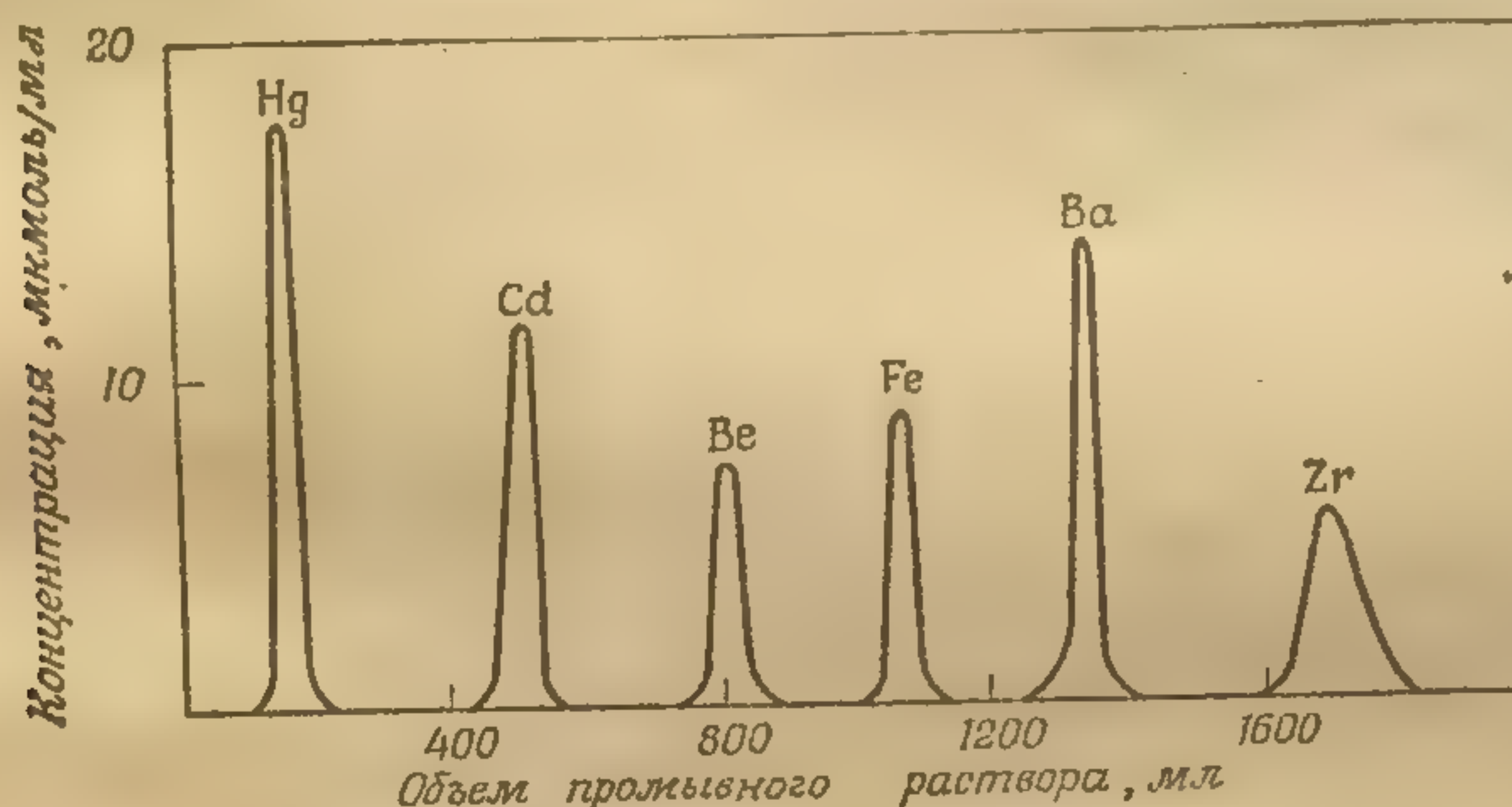


Рис. 37. Катионообменное разделение ионов металлов на колонке с сульфополистирольной смолой (степень сшитости 8%; в колонке 20 г смолы, считая на сухой вес).

Промывной раствор изменялся в процессе разделения следующим образом: Hg вымывали 0,20 н. HCl; Cd 0,50 н. HCl; Be 1,2 н. HNO₃; Fe(III) 1,75 н. HCl; Ba 2,5 н. HNO₃; Zr 5 н. HCl.

ионов металлов. При высоких концентрациях растворов важную роль играет и другое явление, связанное с проникновением в смолу ко-ионов.

А.И.В. Влияние органических растворителей

Избирательность катионитов заметно изменяется, если заменить воду другим растворителем или если использовать смешанный водно-органический растворитель. Еще много лет назад при обмене на алюмосиликатах было замечено, что различие в сорбируемости ионов щелочных металлов уменьшалось при добавлении спирта; в спиртовой среде натрий сорбировался почти так же, как калий, хотя в воде он сорбировался значительно меньше. Тогда это объясняли уменьшением гидратации ионов, и до сих пор такое объяснение не потеряло своей силы. В соответствии с поляризационной теорией ионообменной избирательности

Таблица 28

Коэффициент распределения (*D*) элементов в присутствии азотной и серной кислот
 Выбросочные данные Стрелов и др., Anal. Chem., 37, 106 (1965)

Катион	Концентрация HNO ₃ , н.				
	0,2	0,5	1	2	4
Ag(I)	86	36	18	7,9	4,0
Al(III)	3900	392	79	16	5,4
Ba(II)	1560	271	68	13	3,6
Be(II)	183	52	15	6,6	3,1
Bi(III)	305	79	25	7,9	3,0
Ca(II)	480	113	35	9,7	1,8
Cd(II)	382	91	33	11	3,4
Co(II)	392	91	29	10	4,7
Cr(III)	1620	418	112	28	11
Cu(II)	356	84	27	8,6	3,1
Fe(III)	4100	362	74	14	3,1
Ga(III)	4200	445	94	20	5,8
Hg(II)	1090	121	17	5,9	2,8
La(III)	10 ⁴	1870	267	47	9,1
Mg(II)	295	71	23	9,1	4,1
Mn(II)	389	89	28	11,4	3,0
Ni(II)	384	91	28	10	7,3
Pb(II)	1420	180	36	8,5	4,5
Th(IV)	10 ⁴	10 ⁴	1180	120	25
Ti(IV)	460	70	15	6,5	3,4
U(VI)	260	69	24	11	6,6
Zn(II)	350	80	25	7,5	3,6
Zr(IV)	10 ⁴	10 ⁴	6500	650	31

Катион	Концентрация H ₂ SO ₄ , н.				
	0,2	0,5	1	2	4
Al(III)	8300	540	126	28	4,7
Be(II)	300	80	27	8	2,6
Bi(III)	10 ⁴	6800	235	32	6,4
Cd(II)	540	140	46	15	4,3
Co(II)	433	126	43	14	5,4
Cr(III)	176	126	55	19	0,2
Cu(II)	505	130	41	13	3,7
Fe(III)	2050	255	58	13,5	1,8
Ga(III)	3500	620	137	27	4,9
Hg(II)	1790	320	100	35	12
La(III)	10 ⁴	1860	330	68	12
Mg(II)	480	120	41	13	3,4
Mn(II)	610	165	59	17	5,5
Ni(II)	590	140	46	16,5	2,8
Th(IV)	3900	260	52	9,0	1,8
Ti(IV)	225	46	9	2,5	0,4
U(VI)	118	29	10	3,2	1,8
Zn(II)	550	135	43	12	4,0
Zr(IV)	474	98	5	1,4	1,0

Примечания: 1) Дауэкс 50-X8 — сульфополистирольная смола.
 2) Размерность *D* в таблице в мл/г (гл. 3, разд. А. II) при одинаковой загрузке смолы, составляющей 40% обменной емкости.
 3) Во многих случаях величины округлены до двух значащих цифр; более подробные данные можно получить в цитируемых источниках.

(гл. 3) равновесие является результатом взаимодействия между силами гидратации в растворе и силами притяжения противоположно заряженных фиксированными группами смолы. Для смолы, где в качестве иона сравнения может быть выбран ион водорода, притяжение ионов щелочных и щелочноземельных металлов по мере добавления органического растворителя значительно увеличивается [32]. Однако Нельсон с сотр. [33] нашли, что литий, натрий и калий с помощью соляной кислоты разделяются более полно в 80%-ном метаноле, чем в воде.

Диэлектрическая проницаемость при замене воды органическими растворителями уменьшается от 80 для воды до 33 для метанола, 24 для этанола, 21 для ацетона и 2,5 для диоксана. При понижении диэлектрической проницаемости силы притяжения между ионами в растворе увеличиваются, что приводит к их ассоциации и комплексообразованию. Хорошо известная теория ионных пар Бьеррума утверждает, что ассоциация между ионами разного заряда приводит к быстрому увеличению диэлектрической проницаемости, зависящей от зарядов и радиусов ионов, до некоторой определенной критической величины. Теория Бьеррума подтверждена экспериментально; металлы, образующие хлоридные комплексы, значительно легче вымываются с катионитов смешанными растворами вода — ацетон и вода — спирт, содержащими 60—80% органической жидкости, чем водными растворами; увеличивается, кроме того, избирательность вымывания. Это было замечено Фрицем и Реттигом [34, 35] и подтверждено другими авторами [36]. Так, соляная кислота вымывает с катионита кобальт, оставляя никель, а кадмий и цинк вымываются в указанном порядке раньше ионов, не образующих устойчивых хлоридных комплексов. В качестве элюирующего реагента применяют, например, раствор тиоцианата в смеси вода — ацетон как для десорбции ионов с катионита, так и для сорбции на анионите [37].

Алекса [38] изучил влияние органических растворителей (ацетон и восемь спиртов, в том числе глицерин и этиленгликоль) на катионообменное разделение редкоземельных элементов. В некоторых опытах использовали некомплексообразующие реагенты, в других α -оксиизомасляную кислоту. Добавление органических растворителей уменьшило избирательность сорбции лантанидов по сравнению с натрием и сначала привело к увеличению, а затем к уменьшению степени разделения двух лантанидов. С одной стороны, это зависело от диэлектрической проницаемости органического растворителя, а с другой, от его мольной доли.

Добавление органических растворителей способствует также комплексообразованию при анионном обмене; в неводных растворах комплексообразование происходит при более низких кон-

центрациях комплексообразующего реагента, чем в водных. В этом одно из преимуществ применения органических растворителей в комплекссобразовательной хроматографии. С этим связано изменение порядка избирательности, а также возможность более полного разделения; особенно это важно для смесей тяжелых элементов. В настоящее время разработкой этого вопроса занимаются многие исследователи, но особого упоминания заслуживают работы Коркиша с сотр. [39]. В их работе следует обратить внимание на два обстоятельства. Во-первых, образование в растворе незаряженных ионных пар, таких, как $\text{H}^+\text{FeCl}_4^-$, мешает сорбции как на анионите, так и на катионите; например, железо(III) вымывается с анионита соляной кислотой в смеси ацетона и воды раньше никеля(II) [40]; во-вторых, в менее полярных растворителях смола набухает меньше, чем в воде, а это является очень важным свойством при использовании микросетчатых или пористых смол.

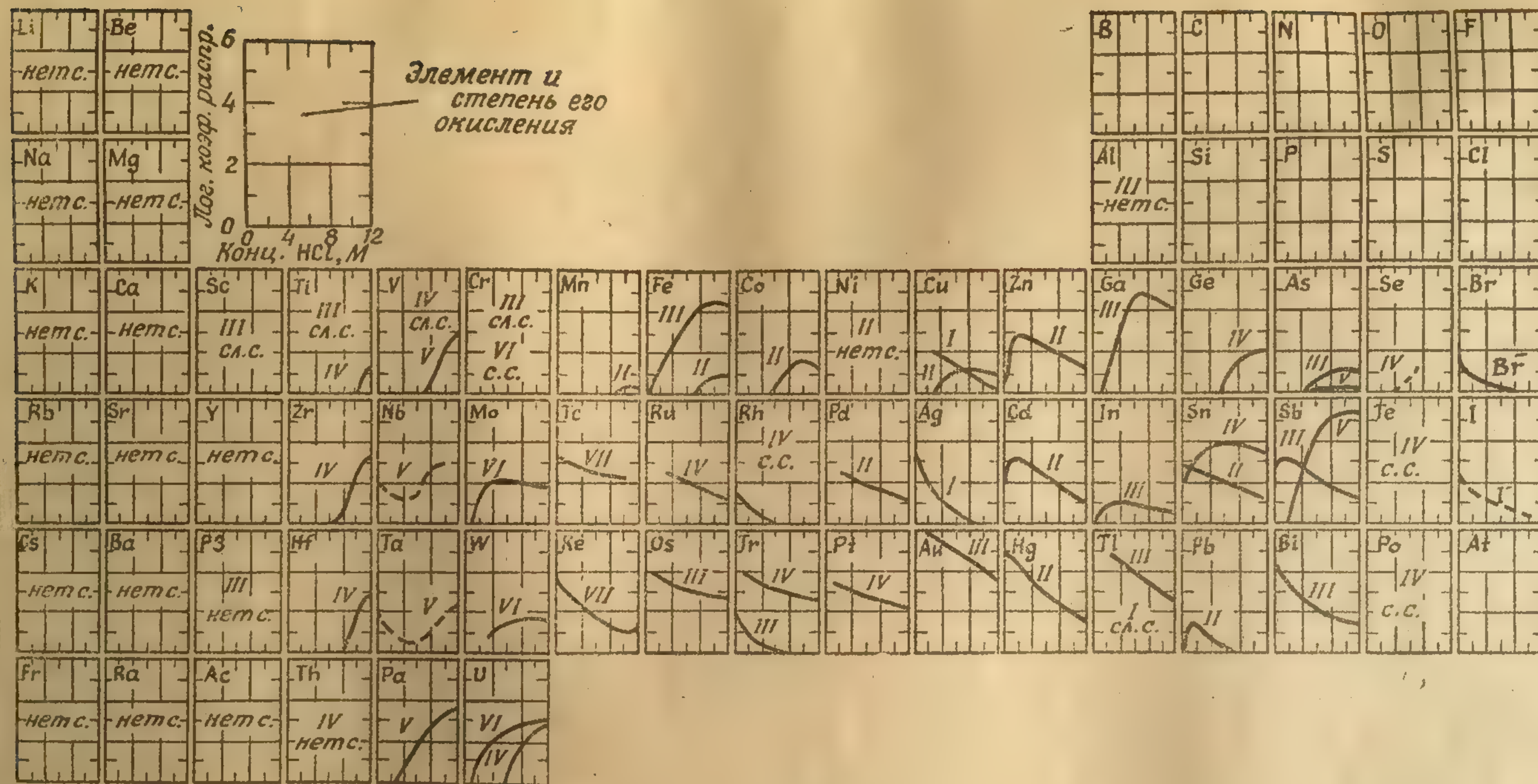
А.И.г. Анионный обмен в присутствии комплексообразующих реагентов

А.И. г.1. Соляная кислота. Две группы исследователей, а именно Краус [41] в Соединенных Штатах и Дженч [42] в Германии, примерно в 1953 г. начали опыты по хроматографии ионов металлов на анионитах в растворах соляной кислоты. Они нашли, что многие металлы сорбируются из растворов соляной кислоты на анионитах полистирольного типа с четвертичным азотом и что в некоторых случаях коэффициенты распределения изменяются с изменением концентрации соляной кислоты больше чем на несколько порядков. Это позволило решить ряд трудных хроматографических задач.

Например [41], в верхнюю часть колонки помещали раствор смеси, состоящей из солей шести металлов в 12 М соляной кислоте, затем эту кислоту пропускали через колонку. Сразу же проскочил хлорид никеля, поскольку он смолой не сорбируется. Остальные металлы путем ступенчатого изменения концентрации соляной кислоты были вымыты в следующем порядке: 6 М Mn(II) ; 4 М Co(II) ; 2,5 М Cu(II) ; 0,5 М Fe(III) ; 0,005 М Zn(II) . В этом случае существенную роль сыграло комплексообразование кобальта, поскольку кобальт сорбировался на колонке в виде аниона CoCl_4^{2-} голубого цвета, ■ был вымыт в виде катиона $\text{Co(OH}_2)_4^{2+}$ розового цвета.

В целях систематического изучения сорбции ионов металлов из соляной кислоты Краус и сотр. [43] измеряли коэффициенты распределения многих элементов в области концентраций соляной кислоты от нуля до 12 М при малых загрузках ионов с использованием радиоактивных индикаторов.

Полученные данные представлены ими в виде серии полулогарифмических графиков (рис. 38). Как правило, коэффициент распределения с увеличением концентрации кислоты сначала



Р и с. 38. Распределение элементов между сильноосновным анионитом со степенью сшитости 10% и соляной кислотой. По оси ординат отложен логарифм K , так называемый «колоночный коэффициент распределения» (гл. 6, разд. Г.). Колонка Крауса объемом 1 л заполнена смолой (450 г) в Cl^- -форме (считая на сухой вес).

Обозначения: нет с. — нет сорбции $0.1 \leq M \text{ HCl} \leq 12$; сл. с. — слабая сорбция в 12 М HCl ($0.3 \leq \text{лог. коэф. распр.} \leq 1$); с.с. — сильная сорбция (лог. коэф. распр. > 1); РЗ — редкоземельные элементы.

возрастает, достигая максимального значения, и затем падает. Начальные участки кривых соответствуют сорбции заряженных ионов (см. гл. 11). Уменьшение сорбции ионов при высоких концентрациях кислоты является результатом вытеснения со смолы комплексов хлорид-ионами кислоты, а также связано с поглощением электролита.

Коэффициенты распределения зависят как от констант образования комплексных соединений в растворе, так и от избирательности обменника по отношению к образуемым комплексам. Вторым фактор не менее важен, чем первый. Например, большим коэффициент распределения железа(III) не определяется устойчивостью FeCl_4^- в растворе, так как последняя в действительности очень мала. Кривые, характеризующие поведение отдельных элементов, имеют совершенно разный вид, и изучение хода таких кривых связано с проведением огромного числа хроматографических опытов.

Подытожим особенности поведения солей металлов в растворах соляной кислоты на анионитах, содержащих четвертичный азот:

- 1) Некоторые металлы не сорбируются вообще. К ним относятся щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий, иттрий, лантан и лантаниды, торий и никель.
- 2) Другие металлы сорбируются очень сильно. К металлам, коэффициенты распределения которых превышают 10 000, относятся: Fe(III) , Ga(III) , Au(III) , Hg(II) , Tl(III) , Bi(III) и Sb(V) .

Часто в целях демонстрации благодаря резкому различию цветов ионов используют разделение смеси железа(III), кобальта и никеля.

Колонку со смолой (удобный размер $20 \times 1,2$ см) промывают 8 М соляной кислотой и пропускают с малой скоростью раствор, содержащий 1—2 мМ каждой соли (этого количества достаточно для загрузки десятой доли емкости колонки) в 10—15 мл 8 М кислоты. В верхней части слоя смолы образуется темноокрашенная зона, причем нижняя ее часть заметно голубого цвета. Затем пропускают 8 М соляную кислоту (со скоростью примерно 3 мл/мин на колонке указанного размера). Вскоре в фильтрате появляется хлорид никеля зеленого цвета. При дальнейшем пропускании 8 М соляной кислоты кобальт начинает медленно перемещаться вниз по колонке и в конечном счете образует широкую голубую зону, полностью отделенную от узкой коричнево-желтой полосы железа слоем смолы белого цвета. Начиная с этого момента, концентрацию промывного раствора можно изменить на 2 М. После этого кобальт продвигается вниз по колонке быстрее, причем цвет зоны кобальта в верхней ее части изменяется от голубого к розовому по мере того, как хлоридный комплекс продвигается вниз. Кобальт вытекает в фильтрат сначала в виде раствора глубокого синего цвета, затем в виде интенсивно-розового раствора. После того как кобальт выйдет из колонки, железо можно быстро вымыть разбавленной соляной кислотой (0,1 н.) или 1 М азотной кислотой. (Железо очень эффективно вытесняется, потому что смола более сильно сорбирует нитрат-ион, чем хлорид-ион. Перед повторным использованием смола должна быть регенерирована.)

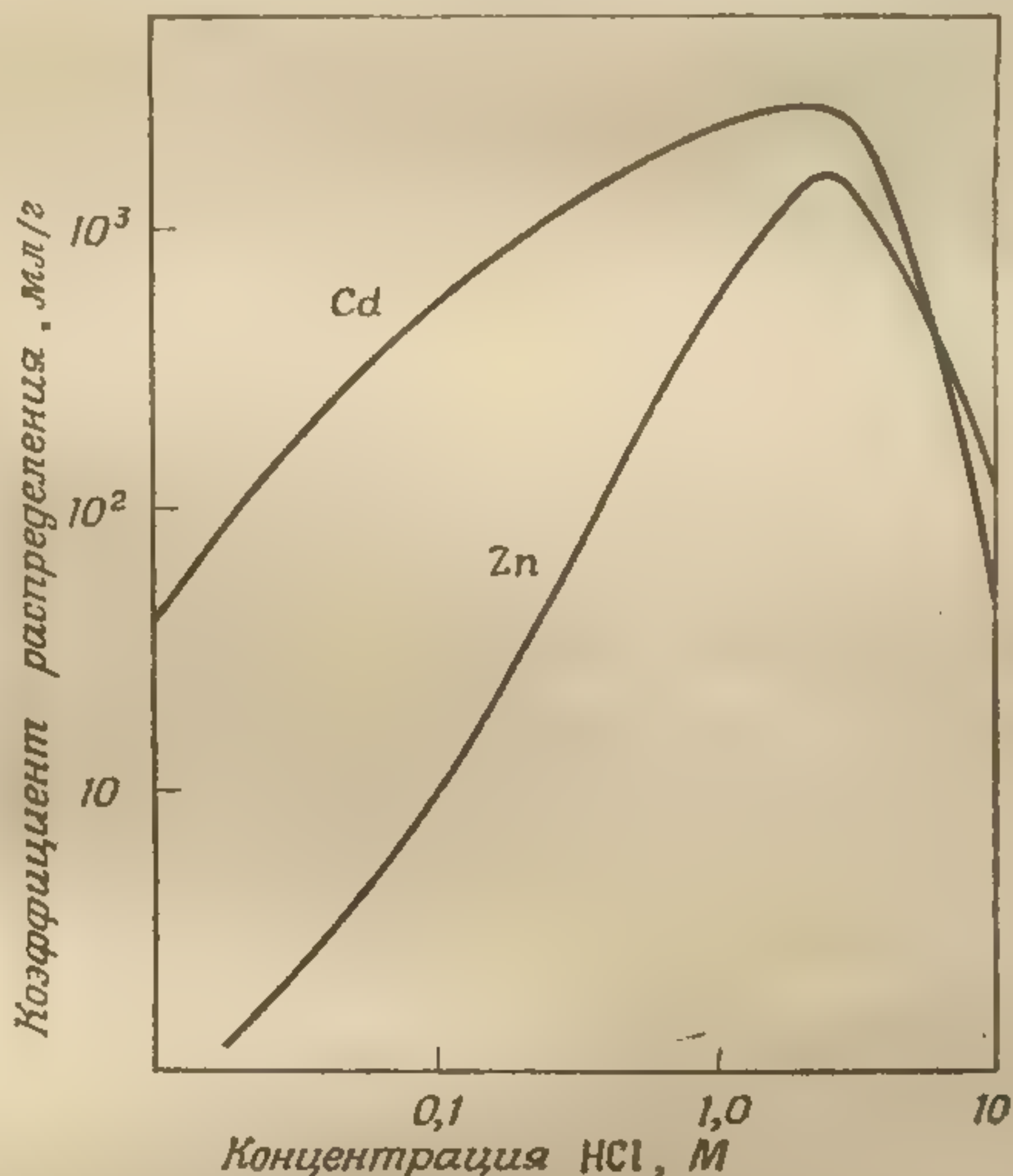
Часто
ния опти
ные опы
Коэффиц
рошего
0,2 М; в
Условия
выбирать
соотноше

Р и с. 39
радиоакт
цинк ме
ным ан
сшитости
кислотой
пределен
раствора
смолы).
Nelson F
Conf. Re
Energe

объема
из ко
ного
цинк
Пр
при а

Ра
вить, о
те, пр
1 М м
Ан
Хорош
ное ти
но то
приме

Часто ионы не имеют окраски. В таких случаях для нахождения оптимальных условий разделения необходимы предварительные опыты. Хорошим примером является смесь кадмия и цинка. Коэффициенты их распределения показаны на рис. 39. Для хорошего разделения концентрация кислоты должна быть ниже 0,2 М; в 0,1 М кислоте D равно 10 для цинка и 150 для кадмия. Условия разделения для получения лучшего результата нужно выбирать очень тщательно, стремясь к достижению максимального соотношения коэффициентов распределения и к минимальным



Р и с. 39. Распределение радиоактивных кадмия и цинка между сильноосновным анионитом (степень сшитости 10%) и соляной кислотой (коэффициент распределения в миллилитрах раствора на грамм сухой смолы). [Kraus K. A., Nelson F, Proc. 1st. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, 7, 121 (1955).]

объемам фильтрата. Как только появится уверенность, что цинк из колонки вышел, нужно восстановить концентрацию промывного раствора. Если растерсрителем служит 10%-ный метанол, цинк и кадмий хорошо разделяются 0,01 н. соляной кислотой [44].

Приведем методику разделения смеси, которую используют при анализе сплава серебра [45].

Растворить сплав в смеси азотной и соляной кислот, выпарить, разбавить, отфильтровать хлорид серебра, сделать раствор 6 М по соляной кислоте, пропустить через колонку с анионитом; 6 М кислота вымывает никель; 1 М медь; 0,01 М цинк; кадмий вымывается водой.

Аналитическое определение может быть сделано несколькими способами. Хороший способ — титрование этилендиаминтетрауксусной кислотой. Успешное титрование растворами EDTA с металлохромными индикаторами возможно только при учете всех процессов, происходящих в титруемой системе; например, для титрования никеля необходим аммиачный хлористоаммониевый буфер с высоким рН, однако с небольшим содержанием свободного аммиака.

Нейтрализация 6 М раствора соляной кислоты непосредственно аммиаком является ошибкой. Для достижения рН 10 нужен большой избыток аммиака, а аммиак образует с никелем такой устойчивый комплекс, что никель не титруется. Нужно нейтрализовать почти всю кислоту гидроокисью натрия и затем добавлять аммиак или лучше выпарить раствор для удаления большей части соляной кислоты и затем добавить аммиак до рН 10.

А.1. г.2. Фтористоводородная кислота. Для определения металлов, соли которых легко гидролизуются, применяют анионный обмен в присутствии плавиковой кислоты. К легко гидролизуемым относятся многозарядные ионы таких металлов, как титан, цирконий, гафний, ниобий, тантал, протактиний и олово(IV). Эти металлы даже в 1 М растворах соляной кислоты образуют продукты гидролиза высокого молекулярного веса, которые осаждаются на стенках стеклянной посуды. Однако через колонки с ионообменными смолами они проходят не сорбируясь. Поскольку эти продукты гидролиза полимерны, их образование не так заметно при работе с индикаторными количествами, однако при применении этих данных к растворам высокой концентрации могут быть допущены серьезные ошибки. Гидролиза и полимеризации можно избежать при добавлении к исследуемому раствору плавиковой кислоты, поскольку фторкомплексы более устойчивы, чем оксикомплексы. Отрицательно заряженные фторкомплексы можно сорбировать и десорбировать на анионитах без потерь.

Как правило, используют смешанные растворы плавиковой и соляной кислот. Анионообменное поведение металлов в таких растворах было детально изучено Нельсоном с сотр. [46]. Фейрис [47] изучал распределение металлов в растворах плавиковой кислоты вплоть до 24 М концентрации и установил, как этого и следовало ожидать, что из растворов плавиковой кислоты сорбируются алюминий, бор и много других металлов, которые образуют фторкомплексы (рис. 40).

Одним из самых первых хроматографических разделений металлов в присутствии плавиковой кислоты было разделение циркония и гафния, проведенное Хаффманом и Лилли [48]. Эти металлы вымывались с колонки с сильноосновным анионитом раствором 0,2 М по соляной кислоте и 0,01 М по плавиковой кислоте в виде анионов ZrF_6^{2-} и HfF_6^{2-} в указанном порядке. Зоны частично перекрывались. Более полное разделение было получено методом селективной экстракции с теноилтрифторацетоном. Тот же результат был получен методом анионного обмена в присутствии серной кислоты (см. дальше).

Более эффективно разделяются ниобий и тантал [49]. Приводим методику разделения высокотемпературного сплава, содержащего ниобий, тантал, молибден и вольфрам, по Уилкинсу [50].

Сплав растворяют в плавиковой кислоте, раствор переносят в колонку с сильноосновным анионитом в F^- -форме; 1,25 М HF вымывает Al, Fe, Co, Ni;

8 М НСl вымывает Ti; 7 М НСl и 2,5 М HF вымывают W; 3 М НСl и 5 М HF вымывают Mo; 1 М HF и 2,5 М NH₄Cl вымывают ниобий; 1 М NH₄F и 2,5 М NH₄Cl вымывают Ta. Заметим, что вследствие слабой ионизации плавиковой кислоты концентрация фторид-иона наибольшая в последнем из перечисленных растворов.

Часто нет необходимости полного выделения индивидуальных элементов. Для определения некоторых элементов физическими методами достаточно частичное или групповое разделение. Хорошей иллюстрацией может служить отделение следовых примесей от алюминия, выполненное Гирарди и Петра [51]. Алюминий облучали нейтронами в течение нескольких дней, радиоактивные γ -излучающие осколки разделяли на группы и определяли методом спектроскопии γ -лучей. Этот метод заключается в следующем.

Образец в количестве 200 мг растворяли в соляной кислоте, раствор охлаждали до 0 °C и насыщали хлористым водородом; большая часть хлорида алюминия выпадала в осадок, который отфильтровывали. Раствор переносили в колонку с анионитом объемом 2 мл, которую затем промывали следующим образом: 12 М соляная кислота вымывала щелочные металлы, хром, скандий и редкоземельные металлы; 12 М НСl и 0,5 М HF — гафний и протактиний со следами кадмия; 4 М НСl — цинк; вода — кадмий. Серебро остается вместе с кристаллами хлорида алюминия и отделяется позже при отфильтровывании хлорида серебра; хром окисляли до хрома(VI) и сорбировали на другой колонке со смолой.

Здесь приведен лишь один из примеров применения метода ионообменной хроматографии для активационного анализа. Обязательной стадией этого метода, часто применяемого для определения следов компонентов в особо чистых веществах, является облучение исследуемого образца нейтронами с последующим разделением компонентов пробы. Развитие активационного анализа, потребность в котором увеличивается в связи с анализом следов примесей в материалах высокой чистоты, сопровождается, с одной стороны, использованием γ -спектрометров с высокой разрешающей способностью, а с другой стороны, — поиском новых специальных ионообменников. На одном из таких ионообменников [51a] основная часть макрокомпонентов осаждается в колонке, а все примеси затем вымываются.

А.И. г.3. Серная кислота. В гидрометаллургии для извлечения урана(VI) из бедных руд некоторое время использовали метод анионного обмена в присутствии разбавленной серной кислоты; этот метод используют также для концентрирования урана при его аналитическом определении в этих рудах [52]. Сорбируемой формой [43] является, вероятно, $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$. Вместе с ураном сорбируется торий, но его коэффициент распределения значительно ниже.

В последнее время было проведено несколько систематических исследований обмена на анионитах в присутствии серной кислоты [53a—53в]. Следует отметить работу Стрелов и Босма [53в],

изучавших анионообменное поведение пятидесяти элементов в интервале 0,01—4,0 н. концентраций серной кислоты. Выборочные данные из этой работы приведены в табл. 29. Как следует из этой

Таблица 29

Коэффициенты распределения (D) на анионите в присутствии серной кислоты [Выборочные данные из работы Стрелзу и Босма, Anal. Chem., 39, 595 (1967)]

Ион	Концентрация H_2SO_4 , н.					
	0,10	0,20	0,50	1,0	2,0	4,0
As (III)	0,9	0,6	—	—	—	—
Bi (III)	18	4,7	2,1	0,9	0,5	—
Cr (III)	2,1	0,7	0,5	—	—	—
Cr (VI)	12 000	7800	4400	2100	800	300
Fe (III)	16	9	3,6	1,4	0,9	—
Ga (III)	0,6	—	—	—	—	—
Hf (IV)	4700	700	57	12	3,2	1,2
In (III)	2,4	0,8	—	—	—	—
Mo (VI)	530	670	480	230	50	4,6
Th (IV)	35	21	8,3	3,7	2,0	0,6
U (VI)	520	250	90	27	9,3	2,9
V (V)	6,5	3,3	1,6	0,7	—	—
Zr (IV)	1350	700	210	47	11	2,9

Примечания: 1) Смола четвертичноаммониевого типа, дауэкс 1-X8.
2) Размерность D мл/г (гл. 3, разд. А. 1).
3) В цитируемой работе содержатся остальные данные.

таблицы, наиболее сильно сорбируемыми элементами являются хром и скандий, а также переходные металлы четвертой, пятой и шестой групп периодической таблицы. Приведем из этой работы два примера хорошего разделения элементов в присутствии серной кислоты:

- 1) Смесь Y(III), Th(IV), U(VI) и Mo(VI) в 0,7 н. серной кислоте пропускают через колонку с анионитом; иттрий пропускается сразу; 0,7 н. H_2SO_4 вымывает торий; 2,0 н. H_2SO_4 вымывает уран; 2 н. NH_4NO_3 и 0,5 н. NH_3 вымывают молибден.

Р и с. 40. Распределение элементов между сильноосновным анионитом (степень сшитости 10%) и растворами плавиковой кислоты. На оси ординат отложен логарифм коэффициента распределения в миллилитрах раствора на грамм сухой смолы в F^- -форме. [Faris J. P., Anal. Chem., 32, 521 (1960).]

Обозначения: нет с. — нет сорбции из 1—24 М HF; сл. с. — слабая сорбция; с.с. — сильная сорбция, лог. коэф. распр. > 2 ; РЗ — редкоземельные элементы.
Римскими цифрами обозначена валентность ионов в исходном растворе.

[illegible]

суд в фи сл Ре ки ме с ту ну эле про ни ме ни ле по ма моц уме аце

- 2) Смесь Th(IV), Hf(IV), Zr(IV) и Mo(VI) в 0,7 н. серной кислоте; 0,7 н. H_2SO_4 вымывает торий; 1,25 н. H_2SO_4 вымывает гафний; 2 н. H_2SO_4 вымывает цирконий; 2 н. NH_4NO_3 и 0,5 н. NH_3 вымывают молибден.

Гафний и цирконий этим методом разделяются хорошо, но, как указывают авторы, элементы надо растворять только в концентрированной серной кислоте и хроматографировать их сразу же после приготовления исходных растворов, чтобы избежать образования полимерных продуктов гидролиза. Поскольку указанные авторы работали с цирконием и гафнием в количествах порядка 1 ммоль, а не с индикаторными количествами, образование таких продуктов было вполне вероятным.

При промывании колонки разбавленным раствором сульфата калия скандий легко отделяется от тория и редкоземельных металлов, при этом возможно и частичное разделение смеси редкоземельных элементов [53a].

А.1. г.4. Азотная кислота. Изучению анионного обмена в присутствии азотной кислоты посвящено много работ, цитируемых в обзорной работе Фейриса [54]. Из графиков зависимости коэффициентов распределения от концентрации азотной кислоты [55] следует, что целый ряд металлов, таких, как Mo(VI), Tc(VII), Re(VII), Nb(V), Ta(V), La, Ce, Th, Ni и др., в присутствии азотной кислоты сильно сорбируются. Так как торий сорбируется примерно в десять раз сильнее урана(VI), при анализе смесей урана с торием методом анионного обмена целесообразно считать серную и азотную кислоты. Сильно сорбируются трансурановые элементы, особенно нептуний и плутоний [56]. Коэффициенты распределения многих элементов приведены в сравнении на рис. 41.

Как и в случае обмена в присутствии хлоридов, при добавлении неводных растворителей значительно возрастает ассоциация между ионами металлов и нитрат-ионами, что приводит к увеличению сорбции на анионитах. Так, например, коэффициент распределения бария на сильноосновном анионите в растворе 90%-ном по диоксану и 0,002 М по азотной кислоте составляет 500. Смесь магния, кальция, стронция и бария хорошо разделяется с помощью 60—90%-ного раствора диоксана при скачкообразном уменьшении концентрации азотной кислоты [57]. При добавлении ацетона и метанола улучшается хроматографическое разделение

Р и с. 41. Распределение элементов между сильноосновным анионитом и растворами азотной кислоты. На оси ординат отложен логарифм коэффициента распределения в миллилитрах раствора на грамм сухой смолы. [Faris J. P., Buchanan R. F., Anal. Chem., 36, 1158 (1964).]

Обозначения: нет с. — нет сорбции из 0,1—14 М HNO_3 ; сл. с. — слабая сорбция; РЗ — редкоземельные элементы.

смеси урана, тория и лантанидов [58a]; при использовании в качестве промывного раствора 5 н. азотной кислоты с добавкой этилового спирта в уменьшающейся пропорции из колонки вымываются медь, свинец и висмут [58b]; бериллий остается на колонке, в то время как алюминий и магний вымываются растворителем, содержащим (по объему) 1 ч. 5 н. азотной кислоты и 9 ч. этилового спирта [59].

А. I. г.5. Другие комплексообразующие реагенты. Для сорбции металлов на анионитах можно использовать не только хлориды, фториды, сульфаты и нитраты, но и любые другие анионы, которые образуют с металлами отрицательно заряженные комплексы. Лучшим из них является, по-видимому, тиоцианат-ион. С ним образуют комплексы хром [60], молибден [61], кобальт [60] и железо(III). Ионы этих металлов сорбируются анионитом, в то время как ионы других металлов проскакивают в фильтрат. Сорбция увеличивается, как и в предыдущих случаях, в неводных растворителях, что позволяет провести хроматографическое разделение таких смесей, как торий и лантаниды [62]. Такие комплексообразующие реагенты, как EDTA [63], оксалаты [64, 124], и другие комплексообразующие анионы используются в хроматографическом анализе более редко из-за трудности удаления их из фильтратов.

А. I. д. Сочетание анионного и катионного обмена

При анализе сложных смесей целесообразно сочетать катионно-анионообменные разделения. В более полных схемах разделения используют дополнительные методы, например экстракцию селективными растворителями и выпаривание. В качестве примера подобного комплексного подхода может служить работа Аренса с сотр. [65] по разделению и спектроскопическому определению тридцати элементов в силикатных породах. Так как конечные определения были выполнены методом эмиссионной спектроскопии, полного выделения индивидуальных элементов из смеси не требовалось. С другой стороны, в породах содержится много примесей, концентрация которых ниже предела чувствительности спектрального определения; примерами служат серебро, висмут, молибден, олово и цинк. Их вообще нельзя определить без концентрирования, а для количественного определения необходимы дополнительное концентрирование и разделение.

Можно заметить, что в связи с развитием избирательных методов анализа, таких, как атомно-абсорбционная спектроскопия, роль ионообменной хроматографии в будущем будет заключаться в том, чтобы разделять металлы по группам, а не выделять индивидуальные элементы в чистом виде.

По методике Аренса силикатную породу растворяли в смеси плавиковой, соляной и азотной кислот, добавляли хлорную или серную кислоту и отдымливали смесь. Несмотря на выпаривание, весь цирконий, большая часть титана и часть алюминия остаются в виде фторидных комплексов. Остаток от выпаривания растворяют в 2 М соляной кислоте. Затем берут аликвотные доли, эквивалентные 1—5 г породы и ведут их обработку по следующим этапам.

1. Пропускают через сильноосновной анионит (20×1 см, 100—200 меш) со скоростью 0,5 мл/мин и промывают колонку 0,25 М раствором азотной кислоты.

Немедленно проскакивают щелочные, щелочноземельные и редкоземельные металлы, Al, Ni, V, Fe, Ti, Mn, Co.

Затем следуют In, Zn и Cd (вместе); Sn, Bi, Tl(III).

2. Добавляют иодистоводородную кислоту до 1 М концентрации; разделяют на две части; в одной проводят экстракцию диэтиловым эфиром, который количественно разделяет индий и таллий, в другой — экстракцию трибутилфосфатом, который извлекает молибден; его реэкстрагируют водой.

3. Эту часть раствора выпаривают и растворяют в 11,3 М соляной кислоте (при желании можно использовать вновь приготовленную пробу породы). Раствор пропускают через сильноосновной анионит (22×2 см, 100—200 меш, скорость течения 1 мл/мин), который промывают затем соляной кислотой последовательно меняющейся концентрации следующим образом:

11,3 М кислота вымывает щелочные металлы и др.; этот фильтрат используют для разделения на катионите (№ 4).

8 М кислота вымывает Ti, Zr.

4 М кислота вымывает Co.

1 М кислота вымывает Fe, Ga.

(В тех случаях, когда железа намного больше галлия, для облегчения спектрографического определения галлия их надо разделить.)

4. Эту часть раствора исследуют с помощью хроматографического анализа на катионите. Исходным раствором может служить, как указывалось, первый фильтрат из третьей части, или первый фильтрат из первой части, или свежеприготовленный раствор образца. Этот раствор 2 М по соляной кислоте пропускают через сульфокислотную катионообменную смолу ($38 \times 1,7$ см, 200—400 меш, скорость течения 0,25 мл/мин); далее следует промывание колонки 2 М соляной кислотой, за исключением конца операции, когда используют 3—6 М соляную кислоту. Собирают примерно 1200 мл фильтрата, эквивалентные 1 г породы.

Первые порции раствора содержат Zr, Sn, Ti (преимущественно в виде фторидных комплексов) плюс некоторое количество Al; затем следуют Li, Na, Mg, Mn с Fe, Co, Ni; за ними выходят K, Rb, Cs; потом Al и Ga; затем с 6 М HCl выходят Y, Sr, Nd, La и, наконец, Ba.

Методика хроматографического ионообменного анализа силикатных пород была улучшена Стрелоу и др. [124].

А.II. Неметаллы

Методом ионообменной хроматографии можно успешно разделять смеси таких анионов, которые другими способами практически неразделимы. К таким относятся сложные анионы фосфора и серы.

Галогенид-ионы, хлорид, бромид и иодид, разделяют на сильноосновном анионите промыванием колонки раствором нитрата натрия (0,5 М для хлоридов, 2,0 М для бромидов и иодидов) [66]. Разделение таких смесей было рассмотрено в гл. 6.

Разница в константах обмена отдельных галогенид-ионов, как отмечалось в гл. 3, значительно больше, чем, например, для ионов отдельных щелочных металлов. Иодид-ион сорбируется так сильно, что его трудно десорбировать. Для вымывания этого иона из колонки используют иногда мягкое окисление до свободного иода. С другой стороны, фторид-ион сорбируется очень слабо, слабее других анионов; фторид-ион вымывается из колонки соляной кислотой или гидроокисью натрия. Это свойство фторид-иона является большим преимуществом, так как дает возможность определять фтор фотометрическим методом по реакции маскирования комплекса циркония с ализарином или ализарин-комплексом, которому мешают многие ионы (см. гл. 5). Методом анионного обмена при промывании колонки концентрированным раствором соляной кислоты [67] или буферным раствором аммиака с хлоридом аммония [68] фтор может быть отделен от железа, алюминия и фосфора. При промывании колонки гидроокисью натрия фтор отделяется от силиката, алюмината [69] и фосфата (при этом фтор вымывается первым).

Иодаты, броматы и хлораты сорбируются по сравнению с соответствующими галогенид-ионами в обратном порядке, т. е. иодаты наименее сорбируемы [70, 71]. Колонку промывают гидроокисью натрия или лучше нитратом натрия. Перхлораты сорбируются значительно сильнее, чем хлораты.

Фосфор. Разделение различных анионных форм фосфора(V) и анионов фосфора более низкой валентности является трудной аналитической задачей. Кроме того, ортофосфат PO_4^{3-} , P(V) образует анионы $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, $\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$ и другие полимеры аниона PO_3^- (самого по себе не существующего). В общем случае, чем больше размер иона и выше его заряд, тем сильнее он сорбируется. Однако если размер иона выше определенного предела, он не может проникнуть в зерно смолы, и поэтому сильно полимеризованные фосфаты не сорбируются смолой вследствие «ситового» эффекта.

Для разделения анионов, содержащих фосфор, используют сильноосновные аниониты и различные элюенты; одним из первых стали применять для этой цели хлорид калия [72] с добавлением ацетатного буфера с pH 5. Были разделены многие смеси вплоть до смесей, состоящих из линейных и трех циклических полимеров, содержащих, кроме того, тридекафосфаты [73]. Для хроматографического вымывания высокомолекулярных фосфатов лучше использовать растворы нитратов, чем хлоридов, поскольку нитраты сильнее сорбируются смолой. Этот метод анализа имеет большое значение для ряда отраслей промышленности, например при производстве моющих средств, поэтому рядом авторов описана автоматизация метода [74, 75]. Поскольку коэффициенты распределения зависят, кроме всего прочего, от температуры

[76], варьируют температуру, pH и концентрацию промывных растворов солей. Фосфор определяют в фильтрате с помощью молибденовой сини после гидролиза сложных фосфатов до ортофосфатов. Можно использовать также рефрактометрический метод, но он малочувствителен и непригоден в случае вымывания со скачкообразным изменением концентрации промывного раствора.

Методом анионообменной хроматографии можно разделять также соединения трехвалентного фосфора (фосфиты, гипофосфиты и т. д.), а также сложные анионы, содержащие, кроме фосфора, азот и серу [75].

Сера также отличается многообразием образуемых анионов; кроме сульфатов, сульфитов и тиосульфатов, существуют тионовые кислоты, начиная с $H_2S_2O_6$. Их также можно разделить анионообменной хроматографией. Тионаты разделяются на колонке с помощью хлорида натрия [77]. Для разделения более сложных смесей можно использовать последовательно ряд элюентов: раствор кислого фталата калия вымывает сульфит и тиосульфат; затем пропускают ацетатный буферный раствор, а за ним растворы соляной кислоты вплоть до концентрации 9 M, которые вымывают тритионат-, тетратионат- и пентатионат-ионы [78]. Фильтрат анализируют путем титрования иодатом.

Б. РАЗДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ионообменная хроматография органических соединений разработана довольно хорошо. Если судить о степени ее использования по числу выполняемых за день анализов, то, по-видимому, она находит наибольшее применение в анализах смесей аминокислот с помощью катионного обмена. Методом ионообменной хроматографии можно разделять органические кислоты и основания, а также многие вещества неионного характера путем предварительного получения продуктов конденсации или координации их с простыми ионами. Примером таких соединений могут служить альдегиды, образующие с бисульфитными ионами продукты присоединения, и сопряженные диолефины, которые образуют координационные соединения с ионами серебра. Кроме того, многие вещества сорбируются ионообменными смолами без увеличения ионных зарядов. Примером такого рода сорбции являются моносахариды, которые можно разделить хроматографически на анионообменных смолах, содержащих четвертичные основания (гл. 9).

При сравнении процессов ионного обмена органических соединений и простых неорганических ионов надо не забывать об их некоторых особенностях. Например, в случае органических соединений очень трудно предвидеть порядок избирательности.

Чем выше молекулярный вес органической кислоты или основания, тем прочнее они удерживаются ионообменными смолами, однако, если размер ионов выше некоторого предела, смолы начинают проявлять «ситовой эффект»; ионы не могут проникнуть в поперечношитую сетку смолы, и если это все же происходит, то в очень слабой степени. Большие ионы могут удерживаться обменниками с открытой физической структурой, как, например, пористые и крупносетчатые смолы, обменники на основе целлюлозы и микрокристаллические неорганические обменники. Большое значение приобретают неионные «эффекты растворителя». Обменник на основе полистирола прочно связывает ароматические ионы, например катионы бензиламмония и 1,10-фенантролина или анионы *n*-толуолсульфокислоты. На неорганических обменниках эти ионы удерживаются совсем слабо. Когда речь идет о сорбции вещества неионного характера, гораздо большее значение имеет химическая природа матрицы или «основной хребет» обменника, а не тип ионных групп.

В ионообменной хроматографии органических соединений чаще работают с неводными растворителями, причем распределение растворимых веществ между обменником и раствором находится в прямой зависимости от свойств растворителя.

Различия в силе кислот или оснований влияют на избирательность, и поэтому, регулируя рН промывного раствора, можно проводить нужное разделение. Однако наблюдается только лишь влияние степени ионизации кислоты или основания, и пока что трудно установить количественную корреляцию ее с избирательностью.

Относительно пригодности ионообменной хроматографии в органическом анализе надо признать, что большинство органических соединений намного удобнее анализировать методом газовой хроматографии. Ионный обмен имеет преимущества только для анализа нелетучих соединений и водных растворов. Его широко применяют в фармацевтическом и биохимическом анализе, и об этом следует здесь хотя бы упомянуть. Ионообменники используются не только в колонках, но и в тонкослойной хроматографии биологических веществ.

Б.1. Катионы

Б.1.а. Амины и четвертичные соли аммония

Амины можно разделять методом катионного обмена в кислом растворе. Из водных растворов ароматические амины, анилин, бензиламин и пиридин сорбируются гораздо прочнее, чем алифатические амины, что, по-видимому, связано с силой оснований (даже в 1 М растворе соляной кислоты). Анилин и пиридин,

представляющие собой слабые основания, вымываются раньше бензиламина — более сильного основания. Объемы промывного раствора, приготовленного на спирте, намного меньше, чем водного раствора; указанные соединения выходят с колонки в обратном порядке и разделяются гораздо лучше. Так, при вымывании 1 М раствором хлористого водорода в этиловом спирте вещества выходят в следующем порядке: анилин, *n*-бутиламин, бензиламин и пиридин [80].

Катионы аминов и четвертичные ионы аммония разделяются на колонке с сульфированной полистирольной смолой (с 4% сшитости) при вымывании раствором хлористого водорода в метиловом спирте; это — часть обширной схемы анализа детергентов, по которой анионные компоненты удерживаются на колонке с ионообменной смолой и избирательно вымываются [81]. Обычно на вымывание аминов и четвертичных солей аммония расходуются большие объемы растворителя; однако эти количества можно уменьшить, если проводить разделение на неорганическом обменнике, для которого характерно небольшое «растворяющее действие» или неионная сорбция в отношении органических соединений. Так, например, для катионообменной хроматографии аминов Ребертус [82] использовал фосфат циркония. Чтобы уменьшить «хвосты», он термостатировал колонку при 80—90 °С. Амины вымывались 0,1 н. соляной кислотой в следующем порядке: $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_3^+$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$, CH_3NH_3^+ и $(\text{CH}_2\text{NH}_3)_2^+$. Порядок избирательности для первых трех катионов обратен по отношению к порядку на смолах. Этанолламины также разделяли на фосфате циркония; при вымывании 0,1 н. соляной кислотой сначала выходили ионы триэтаноламина, затем моноэтаноламина и, наконец, ионы аммония.

Моно-, ди- и триэтаноламины разделяли на колонке с сульфированным полистирольным обменником при вымывании щелочным раствором — 0,05 н. боратом натрия, забуференным при pH 9,2 [82a]. Значение pH было выбрано из расчета констант ионизации трех оснований; значения pK для соответствующих им кислот BH^+ равны 9,60, 9,00 и 7,90. Триэтаноламин, как наиболее слабое основание, выходил первым, затем вымывались ди- и моноэтаноламины. Коэффициенты распределения катионов между смолой и раствором можно лишь качественно сопоставить со значениями pK , однако значения pH внутри зерен смолы точно неизвестны, и возможно, что решающим фактором является водородная связь гидроксильных групп в водном растворе. Этим, по видимому, объясняется вымывание в первую очередь триэтаноламина.

Каковы бы ни были причины избирательности, анализ алканоламинов с помощью ионного обмена имеет действительно прак-

тическое значение, так как анализ таких смесей методом газовой хроматографии очень труден.

Наконец, следует указать на возможность использования ионообменника в NH_4^+ -форме; тогда амины, не несущие заряда, сорбируются на нем в виде катионов, вытесняя аммиак, а затем их вымывают водным раствором аммиака. Это в некотором роде «обмен лигандов» (разд. Б.III.6). При этом установлен интересный порядок в избирательности, который в грубых чертах соответствует силе основания аминов; чем сильнее амин как основание, тем сильнее он сорбируется [83]. Этот вид элюентной хроматографии нашел применение для разделения и определения фенольных аминов во фруктовых соках [84].

Б.I.6. Аминокислоты

Разделение аминокислот с помощью элюентной хроматографии на катионообменных смолах тщательно изучено и доведено до совершенства. В продаже имеются автоматические приборы; в зависимости от вида анализа используют различные колонки, промызные реагенты и рабочие температуры. Для более детального ознакомления с этим методом рекомендуется обратиться к обзорам [85] и оригинальным статьям. Особенно следует указать на работы Стейна и Мура [86] и Гамильтона [87].

Обычно используют колонки из сульфированной полистирольной смолы с 8% сшитости (хотя степень сшитости может быть и другой) с диаметром зерен 50 мк и даже менее. Очень важно, чтобы зерна были сферической формы [88], одинаковых размера и степени сшитости [87, 88]; при соблюдении этих условий значительно возрастают степень разделения и скорость процесса. Работают и с порошкообразной смолой тонкого помола, но гораздо лучше использовать смолу, полученную путем полимеризации очень мелких капелек жидкого мономера, последующего сульфирования и отбора шариков соответствующего размера при отмучивании водой.

Аминокислоты вымываются растворами цитрата натрия при выбранных концентрациях ионов натрия, значениях pH и температурах. Первыми должны выходить «кислые» аминокислоты с двумя карбоксильными группами в молекуле, чаще всего аспарагиновая и глутаминовая кислоты (табл. 30). Затем следует большая группа «нейтральных» аминокислот с одной карбоксильной группой и одной аминогруппой в молекуле. Некоторые из них, такие, как тирозин и фенилаланин, содержащие ароматические кольца, удерживаются дольше других; в этом случае ясно проявляется «растворяющее» действие смолы. Последними вымываются «щелочные» аминокислоты, к которым относятся лизин, триптофан и аргинин. Так как эта группа аминов удерживается

Исзвание кист...

Оксипролин

Аспарагиновая
лота

Треонин

Серин

Саркозин

Глутаминовая
лота

Пролин

Глицин

Аланин

Цистин

Валин

Норвалин

Изолейцин

Лейцин

Тирозин

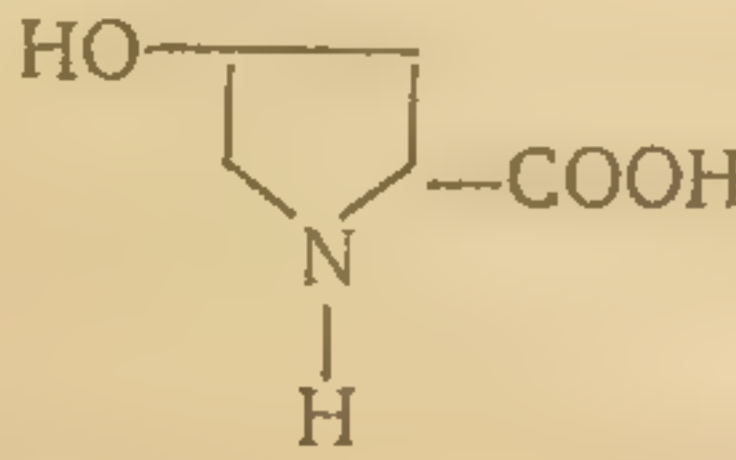
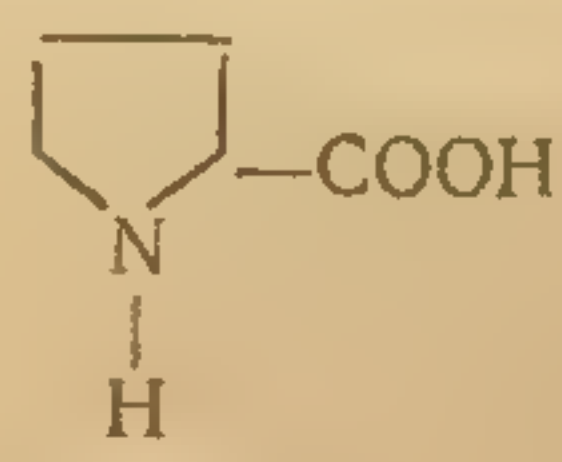
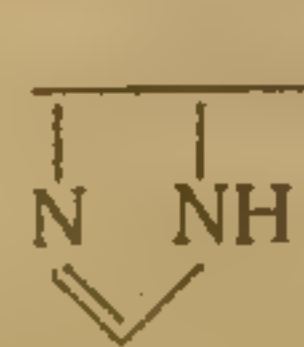
Фенилаланин

β-Аланин

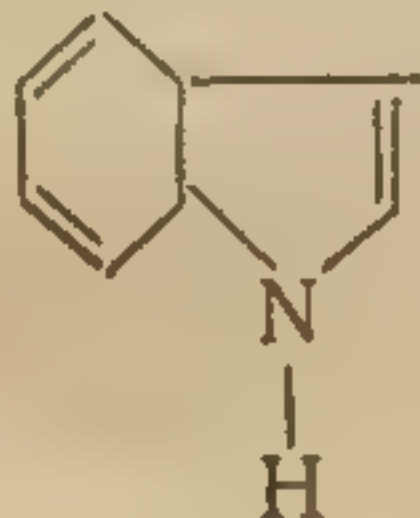
Лизин

Гистидин

Последовательность вымывания аминокислот

Название кислоты	Формула	Вымываемый объем, мл
Оксипролин		111
Аспарагиновая кислота	$\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CHNH}_2-\text{COOH}$	115
Треонин	$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$	134
Серин	$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$	143
Саркозин	$\text{CH}_3\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	160
Глутаминовая кислота	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$	178
Пролин		186
Глицин	$\text{CH}_2\text{NH}_2-\text{COOH}$	219
Аланин	$\text{CH}_3-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$	230
Цистин	$(-\text{SCH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH})_2$	239
Валин	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$	271
Норвалин	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$	337
Изолейцин	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$	368
Лейцин	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$	400
Тирозин	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$	490
Фенилаланин	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$	500
β -Аланин	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	517
Лизин	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$	805
Гистидин		848

Продолжение табл. 30

Название кислоты	Формула	Вымываемый объем, мл
Триптофан	 $\text{CH}_2\text{—CHNH}_2\text{—COOH}$	970
Аргинин	$\text{H}_2\text{N—C—NH—(CH}_2\text{)}_3\text{—CHNH}_2\text{—COOH}$ \parallel NH	1167

Примечания: 1) Колонка длиной 160 см. диаметр 10 мм.
 2) Градиентное вымывание сначала 0,20 М раствором цитрата натрия ■ смеси с лимонной кислотой (рН 3,30); рН повышалось добавлением 2,5 М ацетата натрия.
 3) Данные взяты из статьи Stegen ann H., Naturwiss., 46, 110 (1959).

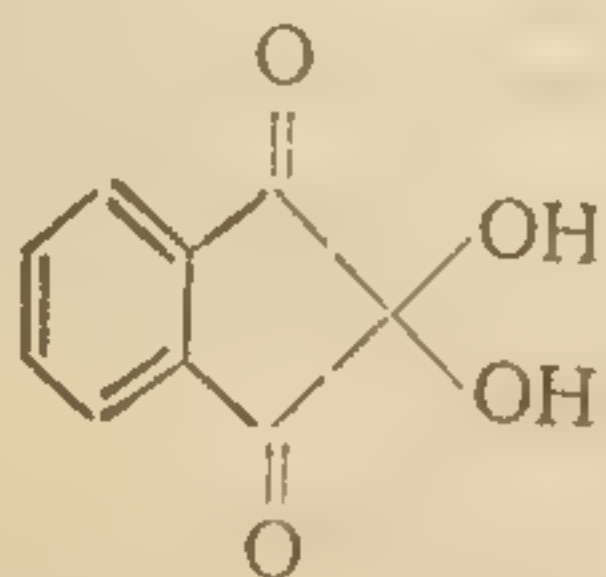
гораздо прочнее остальных, обычно образец делят на две части и пропускают через две колонки, одна из которых, длинная, предназначена для кислых и нейтральных аминокислот, а другая, короткая, для щелочных.

В методике, предложенном Спэкманом, Стейном и Муром [86], размеры первой колонки $150 \times 0,9$ см, а второй $15 \times 0,9$ см; диаметр зерен примерно 40 мк; первую колонку промывают 0,2 н. раствором цитрата натрия при рН 3,24—4,25, а вторую 0,4 н. цитратом натрия при рН 5,26. Температура колонок 50°C . Если использовать более мелкие зерна смолы более правильной сферической формы (диаметр 22 ± 6 мк для длинной колонки и 15 ± 6 мк для короткой), можно сократить длину колонок до 57 и 5 см соответственно; при вымывании теми же растворами со скоростью течения 1 мл/мин на полный анализ 5 мг гидролизата белка уходит 4—5 ч [88].

Разработаны также методы работы с одной колонкой, но с серией концентраций и постепенно изменяющимся рН промывного раствора [89].

Насколько чувствителен и точен для анализа аминокислот метод ионообменной хроматографии, можно судить по исследованию отпечатка пальцев на аминокислоты. Кончики пальцев погружали на 15 с в 0,5 мл раствора цитрата натрия, а затем пропускали раствор через анализатор аминокислот. Для различных лиц был получен характерный и довольно постоянный состав аминокислот, что указывает на источник загрязнений при экспериментах. Это заставило предположить, что сообщения об обнаружении аминокислот в метеоритах лишь результат загрязнения образцов при работе с ними [90].

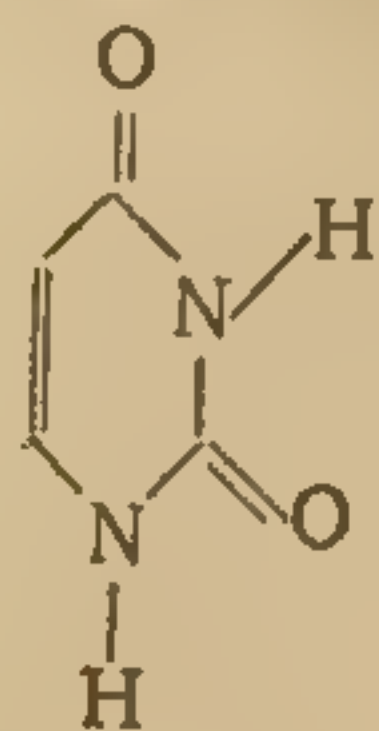
Для анализа выходящих с колонки фракций их смешивают с нингидрином



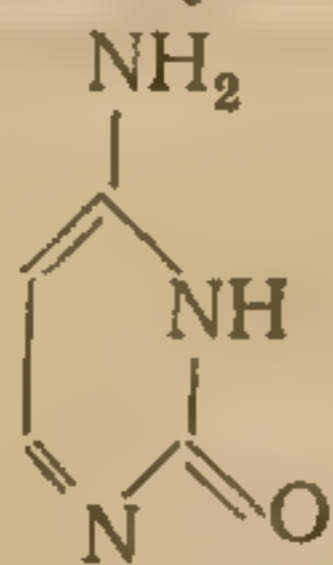
в ацетатном буфере при 90—100 °С. Получаются красные, пурпурные и желтые соединения с молярным коэффициентом поглощения порядка 2500 (это значение относится к соединению лизина при длине волны 570 нм). Смешивание растворов происходит автоматически и непрерывно; светопоглощение записывается также автоматически, в случае необходимости даже при двух различных длинах волн [89].

Б.1.в. Производные нуклеиновых кислот — пурины и пиримидины

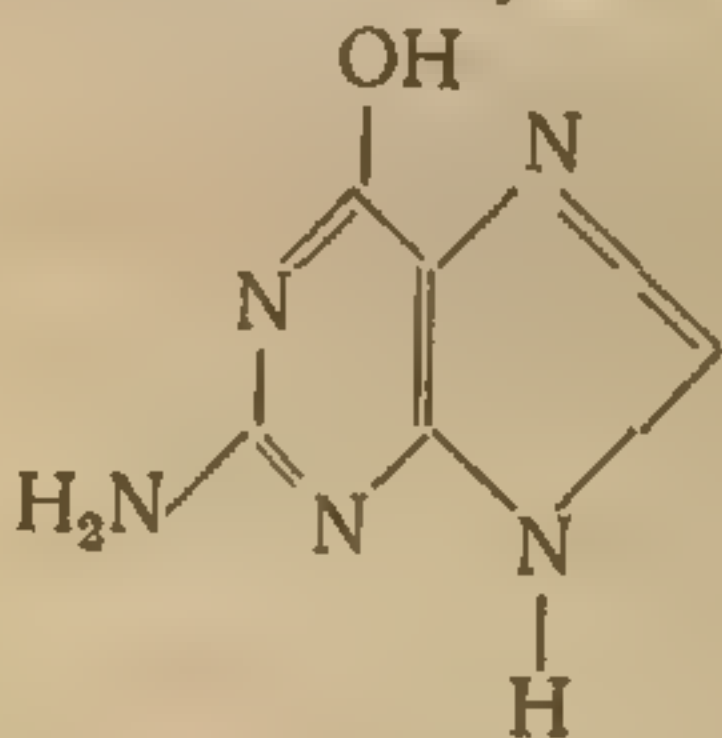
Одно из первых применений ионообменных смол для биохимических анализов — это выполненное Коном [91] разделение оснований, полученных после полного гидролиза нуклеиновой кислоты. При вымывании этих оснований 2 н. раствором соляной кислоты на маленькой колонке с сульфированным полистирольным катионитом зернением 300 меш первым выходил урацил, а затем цитозин, гуанин и аденин. Пиримидиновые основания с одним кольцом, урацил и цитозин (а также тимин, который выходит вместе с урацилом), слабее удерживаются смолой, чем пуриновые основания гуанин и аденин с двумя кольцами в молекуле:



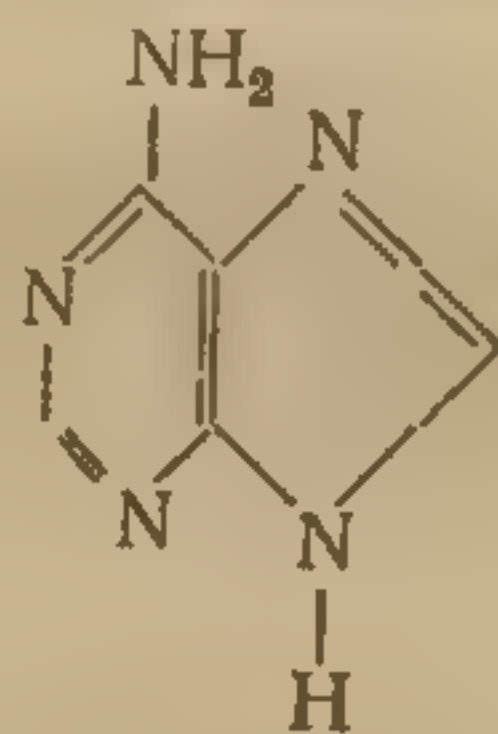
урацил



цитозин



гуанин



аденин

Порядок избирательности соответствует силе оснований: чем сильнее основание, тем больше оно ионизовано и тем прочнее его связь с катионообменником. Здесь надо также учитывать «растворяющее действие» смолы. При вымывании буферным аммиачным раствором хлористого аммония с анионита четвертичноаммониевого типа на основе полистирола эти амфотерные вещества выходят почти в том же порядке (цитозин, урацил, тимин, гуанин и аденин) [91].

Нуклеозиды, молекулы которых состоят из рибозы, конденсированной с пуриновыми или пиримидиновыми основаниями, а также нуклеотиды, молекулы которых более сложны из-за дополнительных фосфатных групп, можно разделить на катионите в кислом растворе [92]. Для этого используют смолы с низкой степенью сшитости (2% дивинилбензола). Разделение можно проводить и на анионообменниках с 8% сшитости. Странным кажется то, что такие большие ионы могут диффундировать через зерна смолы.

Б.II. Анионы

Б.II.a. Алифатические карбоновые кислоты

Эти кислоты разделяют хроматографически на анионообменной смоле четвертичноаммониевого типа при вымывании различными растворами. Некоторые исследователи использовали для этого растворы нитрата и ацетата при рН 6 или выше, так как при этих значениях рН большинство кислот почти полностью ионизовано; другие исследователи вымывали растворами кислот, главным образом муравьиной. Разделение этих кислот представляет практический интерес при анализе фруктовых соков и исследовании кислот метаболических циклов.

Одним из первых было разделение «плодовых кислот», проведенное Шенкером и Риманом [93], с помощью вымывающего раствора из смеси нитрата и бората натрия и борной кислоты с рН 6,15. Борат брали для получения буферной среды и для образования анионных комплексов с оксикислотами. Кислоты вымывались в следующем порядке: янтарная, молочная, яблочная, винная, щавелевая и лимонная. Разделение шло медленно (8 ч); вымывание раствором ацетата [94] сокращало время выхода. Отдельные фракции собирали и оттитровывали раствором перманганата или же хромовой кислотой. Шимомура и Уолтон [95] видоизменили метод, введя непрерывную запись показателя преломления вытекающего из колонки раствора (гл. 7). Для вымывания использовали растворы нитрата, забуференные до рН 7—8 небольшим количеством бората. При вымывании 0,08 М нитратом натрия с рН 8 расходуются следующие объемные количества вымывающего раствора (множители основного объема колонки): на уксусную, молочную и 2-метилмолочную кислоты 1,3; янтарную 4,0; яблочную 4,2; малоновую 4,5; винную 5,3; малеиновую 6,3; щавелевую 7,9; фумаровую 8,3; лимонную 10,0. На анализ уходит около 4 ч. Метод с применением рефрактометрии непригоден для градиентного вымывания, поэтому Зерфинг и Вининг [96] использовали окисление хромовой кислотой и автоанализатор для непрерывного спектрофотометрического анализа выте-

кающих с к...
67 °C; кистот...
цией, постепе...
внях органи...
пировиноград...
аконитовая.
Заранее пр...
вание оксикис...
диолами-1,2, в...
бората вытесн...
ются для вымы...
Для вытесн...
можно также...
при этом иное...
анионов смолы...
Простые низко...
лочная, вымы...
ты, а за ними т...
используют ук...
хлористого кал...
с применением...
рации ее до 100...
94 алифатическ...
меняли вымыва...
са [101].

Б.II...
Обычно аром...
до прочнее али...
ки полистирола...
ароматических...
дается интерес...
так, например...
намного сильн...
оксибензойной...
вания в анион...
лоты сорбиров...
слабая кислота...
более сильную...
Фенолы свя...
бы предположит...
является олять...
их типа. В само...
ных растворов...
менную емкость...
15—579

кающих с колонки растворов. Колонку термостатировали при 67 °С; кислоты вымывали раствором ацетата натрия с концентрацией, постепенно повышающейся от нуля до 1,2 М. В этих условиях органические кислоты выходили в следующем порядке: пировиноградная, глутаровая, лимонная, 2-кетоглутаровая и аконитовая.

Заранее трудно предвидеть, каково влияние бората на вымывание оксикислот. Борат образует анионные комплексы с циодиолами-1,2, которые удерживаются смолой, тогда как сам ион бората вытесняет комплексные ионы. Растворы бората применяются для вымывания кислот, полученных гидролизом сахаров [97].

Для вытеснения органических кислот с анионообменных смол можно также использовать растворы кислот, и, хотя равновесие при этом иное (происходит ионизация кислот и связывание их анионов смолой), последовательность вымывания остается той же. Простые низкомолекулярные кислоты, например уксусная и молочная, вымываются первыми, затем идут дикарбоновые кислоты, а за ними трикарбоновые. В качестве вымывающего раствора используют уксусную кислоту [98] или подкисленные растворы хлористого кальция [99]. Наиболее тщательные работы проведены с применением муравьиной кислоты при возрастающей концентрации ее до 100% (25 М); так удалось успешно вымыть с колонки 94 алифатические и ароматические кислоты [100]. Прежде применяли вымывание муравьиной кислотой для кислот цикла Кребса [101].

Б.11.6. Ароматические кислоты и фенолы

Обычно ароматические кислоты и фенолы удерживаются гораздо прочнее алифатических из-за «растворяющего» действия решетки полистирола. Фуназака с сотр. [102] провели ряд исследований ароматических сульфокислот. Среди карбоновых кислот наблюдается интересная корреляция в зависимости от силы кислот; так, например, γ -резорциловая кислота (2,6-диоксибензойная) намного сильнее ее изомера — β -резорциловой кислоты (3,5-диоксибензойной) из-за образования водородной связи и хелатирования в анионе 2,6-диоксибензойной кислоты. Если обе эти кислоты сорбированы на колонке с анионообменной смолой, то более слабая кислота вымывается 0,01 М соляной кислотой, тогда как более сильную надо вымывать 0,1 М соляной кислотой [103].

Фенолы связываются гораздо прочнее, чем это можно было бы предположить исходя из их слабой ионизации. Причиной этому является опять-таки «растворяющее» действие смол независимо от их типа. В самом деле, фенолы сорбируются из разбавленных водных растворов в количестве, значительно превышающем ионообменную емкость. Они могут сорбироваться в виде нейтральных

молекул и в виде ионов. Этот факт используют для регенерации фенолов из сбросных вод и в других случаях в промышленности, но он не нашел применения в анализе методом ионообменной хроматографии.

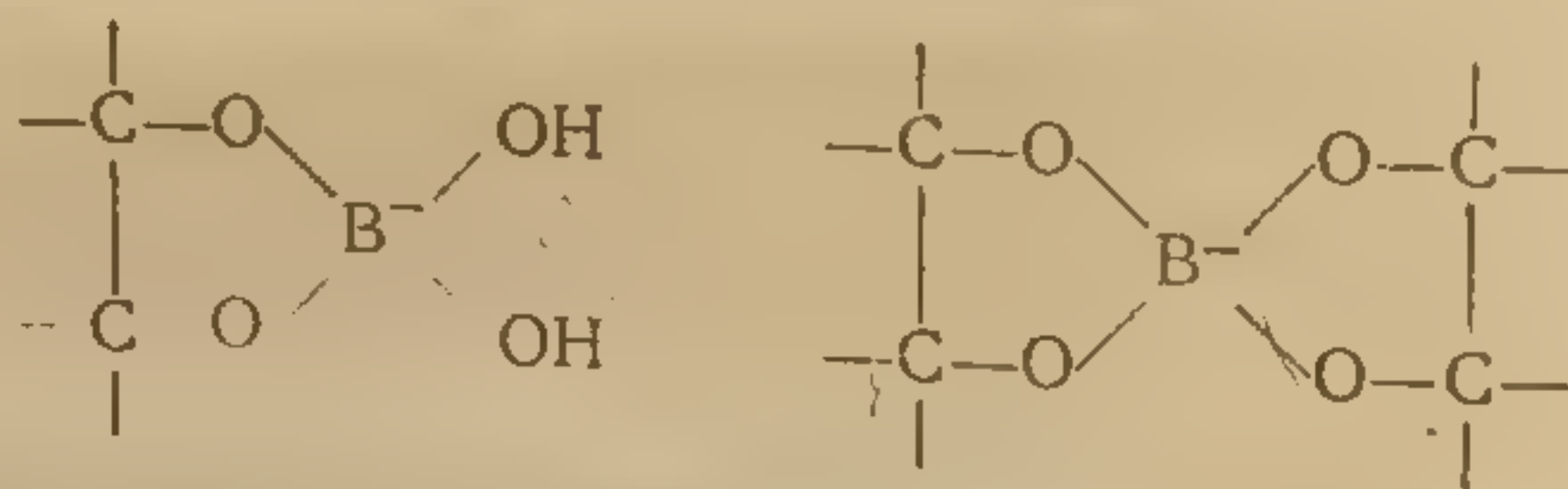
Б. III. Незаряженные молекулы

Молекулы, не имеющие заряда, сорбируются ионообменными смолами в результате «растворяющего действия» смол, которое уже не раз отмечалось. Природа и заряд функциональных групп смолы не имеют такого значения, как вид полимерной сетки. Однако для сорбции сахаров и сахаридов наиболее эффективны анионообменные смолы типа четвертичных оснований в OH^- -форме. Во многих работах описаны случаи разделения сахаридов на этих смолах, в том числе и методы автоматического анализа [104]. Из водно-спиртовых растворов абсорбция больше, чем из водных, поэтому предпочитают смешанные водно-спиртовые растворы [105]. Необязательно использование смолы в OH^- -форме; в кислых растворах используют сульфатную форму.

Методы растворяющей и высаливающей хроматографии основываются на неионной сорбции смолами. Подробно они будут рассмотрены в гл. 9, а в этой главе будут описаны методы хроматографического анализа, которые основываются на соединении нейтральных молекул с ионами с образованием ионных производных.

Б. III. а. Комплексные анионы

Б. III. а. 1. Комплексы с боратом. Разделение полиоксисоединений и особенно сахаров путем сорбции их комплексов с боратом на сильноосновной смоле в боратной форме уже известны давно после работы Кима и Зилла [109]. *цис*-Диолы-1,2 образуют циклические комплексы следующих типов:



Подобные комплексы образуются такими простыми соединениями, как этиленгликоль и глицерин; в одном методе обнаруживают сорбцию на смоле в боратной форме [107]. Смеси 1,2-гликоля и глицерина проанализировали хроматографически, сорбируя их на колонке со смолой в боратной форме и вымывая растворами бората натрия [108]; аналогичным образом разделяли фосфаты

сахаров и спирты сахаров [109]. Дисахариды сорбируются намного слабее моносахаридов и поэтому 0,005 М раствором тетрабората натрия вымываются первыми. Из моносахаридов фруктоза вымывается раньше глюкозы [106]. В одном из методов хроматографического анализа нейтральных моносахаридов [110] работают при температуре колонки 50 °С с промывным раствором 0,4 М по борной кислоте, 1 М по глицерину (способствует вымыванию сахаров) и 0,05 М по хлористому натрию; рН этого раствора 6,8.

Полисахариды можно разделять методом анионного обмена их комплексов с боратом, если использовать сильнопористые смолы или обменники на основе целлюлозы [111].

Б. III. а.2. Комплексы с бисульфитом. Ионы бисульфита образуют комплексы вследствие присоединения их к альдегидам и некоторым кетонам: $\text{RCH}(\text{OH})\text{SO}_3^-$. Эти комплексы различаются по устойчивости, причем комплексы с кетонами (ацетоном, циклогексаноном, метилэтилкетон) значительно менее устойчивы, чем комплексы альдегидов, так что после сорбции кетоны просто вымываются водой. Альдегиды вымываются растворами бисульфита натрия или растворами хлористого или углекислого натрия [112]. Градиентное вымывание растворами бисульфита можно использовать для смесей комплексов, содержащих фурфураль и ванилин [113].

Моносахариды, обладающие альдегидными и кетонными свойствами, в водно-спиртовом растворе образуют с бисульфитом продукты присоединения, которые можно разделить хроматографией на смолах в бисульфитной форме [114], но этот способ не так эффективен, как разделение комплексов моносахаридов с боратом.

Б. III. б. Комплексные катионы. «Обмен лигандов»

Катионы переходных и непереходных металлов образуют комплексы с аммиаком и аминами, а некоторые с другими незаряженными молекулами, как, например, олефинами. Аммиак и амины могут сорбироваться катионообменными смолами, содержащими ионы этих металлов, и десорбироваться или взаимно обмениваться в ходе хроматографического анализа. Гельферих [115] предложил назвать этот вид обмена «обменом лигандов». Он использовал катионообменные смолы, насыщенные ионами Cu^{2+} и Ni^{2+} , в виде их комплексов с аммиаком для сорбции 1,3-диаминопропанола-2 из разбавленного водного раствора, содержащего также аммиак [116]. Одна молекула диамина замещает две молекулы аммиака; таким образом, равновесие сдвигается в зависимости от концентрации, а диамин можно снова вытеснить, пропуская через колонку концентрированный раствор аммиака.

Амины представляют собой основания, и их можно сорбировать из кислых растворов на катионообменных смолах в виде

протонизованных катионов (см. разд. Б.І.а). Однако обмен лигандами имеет известные преимущества перед обыкновенным катионным обменом. Во-первых, обменная емкость смолы существенно увеличивается; две фиксированных сульфогруппы связывают один ион Ni^{2+} , который в свою очередь может связывать до шести молекул амина, в результате чего емкость смолы увеличивается в три раза. Во-вторых, сорбция и десорбция происходят в щелочной среде, поэтому можно хроматографировать вещества, чувствительные к кислотному гидролизу, как, например, этиленмин и его производные. Наконец, можно изменять избирательность хроматографирования путем изменения свойств иона металла и обменника.

Комплексы металла с аммиаком и металла с амином одинаково устойчивы в смолах типа сульфокислот и в воде; максимальное координационное число ионов металла при этом не изменяется [117]. В смолах с фиксированными карбоксильными или фосфатными ионами устойчивость комплекса металла с аммиаком понижается, хотя, по-видимому, ионы меди в смолах с карбоксильными группами могут связать четыре молекулы аммиака, а ионы никеля даже шесть молекул при достаточно высокой концентрации аммиака в растворе [83, 117].

Метод хроматографии с обменом лигандов заключается в том, что на колонке, содержащей комплекс металла с аммиаком, сорбируют смесь аминов, а затем вымывают амины водным или водно-спиртовым раствором аммиака. При этом ионы аммония, содержащиеся в этом растворе, замещают некоторое количество ионов металла в обменнике в результате катионного обмена. Желательно, чтобы потери ионов металла были возможно меньше. Обменники с карбоксильными, фосфатными и иминодиацетатными группами удерживают ионы металлов намного прочнее ионообменников с сульфогруппами [116, 118, 119]. Однако уменьшение емкости за счет удерживания молекул аммиака является недостатком, который превышает преимущества метода, состоящие в меньшей десорбции металла. Для многих целей вполне достаточно сочетания ионов никеля с сульфокислотной смолой. Потеря ионов никеля при применении 1 М раствора аммиака составляет 10^{-4} моль/л. Ионы меди, однако, удерживаются значительно слабее, и поэтому, если в качестве координационного иона нужно взять медь, то в обменнике вместо сульфогруппы должны быть другие функциональные группы.

Порядок избирательности в хроматографии с обменом лигандов зависит от свойств иона металла в меньшей степени, чем от природы матрицы обменника. Со смолы на основе полистирола и с никелем в качестве координационного катиона амины вымываются в последовательности: диэтаноламин, этаноламин, диметиламин и *n*-бутиламин, причем диэтаноламин удерживается слабее

остальных. В никеля поряд...
творяющее дей...
ванию углевод...
фосфат цирко...
шей степени...
хорошо раздел...
соединений, м...
наблюдалось...
изотерм сорби...
вать хромато...
количество.

Большинст...
лигандов про...
содержащих...
рассмотрены...
также возмож...
ко к аминам.

Б. III. 6.1

этих соедине...
амин): $(C_2H_5)_2N$
 $(CH_3)_2CHNH$
 $(CH_3)_2CHCH$
связь с сило...
аминов и бу...
ные цепи у...
связи и с уст...
так как эта...
измерить.

Б. III. 6.2

настолько пр...
ком, и единс...
заключается...
той. Следую...
пропан, 1,6-

Б. III. 6.3

прочнее, чем...
гидразин; и...
чем первым...
при выдержк...
державшей и...
очень незна...

Б. III. 6.4

фосфорной...
ные ионы, и...
совсем без р...

остальных. В случае фосфата циркония как обменника с ионами никеля порядок вымывания обратный [118]. По-видимому, «растворяющее действие» матрицы полистирола способствует удерживанию углеводородной цепи бутиламина, тогда как гидрофильный фосфат циркония лучше сорбирует диэтаноламин, а еще в большей степени триэтаноламин. В следовых количествах удалось хорошо разделить моно-, ди- и триэтаноламины (с использованием соединений, меченных ^{14}C); при более высоких концентрациях наблюдалось перекрывание полос, возможно, из-за нелинейности изотерм сорбции. Всегда следует с осторожностью экстраполировать хроматографические данные, полученные для очень малых количеств.

Большинство исследований аминов с применением обмена лигандов проведено на сульфированных полистирольных смолах, содержащих ионы никеля. В приводимых ниже примерах будут рассмотрены некоторые случаи разделения этих соединений, а также возможности применения метода обмена лигандов не только к аминам, но и к другим соединениям.

Б. III. 6.1. Алифатические амины [119]. Порядок вымывания этих соединений приводится ниже (слабее всего связан первый амин): $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, CH_3NH_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$; $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$, *n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$; $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$, *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$. Здесь отсутствует какая-либо связь с силой аминов как оснований, однако на примере пропиламинов и бутиламинов видно, что более разветвленные углеродные цепи удерживаются слабее. Нельзя установить никакой связи с устойчивостью в растворе комплексов никеля с аминами, так как эта устойчивость слишком мала, чтобы ее можно было измерить.

Б. III. 6.2. Диамины [83]. Этилендиамин и 1,2-диаминопропан настолько прочно удерживаются, что их нельзя вытеснить аммиаком, и единственный способ удаления их со смолы, по-видимому, заключается в одновременном вымывании амина и металла кислотой. Следующими по прочности удерживания идут 1,3-диаминопропан, 1,6-диаминогексан и 1,4-диаминобутан.

Б. III. 6.3. Гидразины [119]. Гидразин удерживается намного прочнее, чем его производные монометилгидразин и 1,1'-диметилгидразин; их можно четко разделить, вымывая аммиаком, причем первым выходит диметилгидразин. Следует отметить, что при выдерживании этих соединений в течение 24 ч на смоле, содержащей ионы никеля, они не разлагаются или разлагаются в очень незначительной степени.

Б. III. 6.4. Этиленимины [119a]. Этиленимин сорбируется сульфокислотной смолой, содержащей никель-аммиачные комплексные ионы, и снова вымывается через несколько часов почти или совсем без разложения. Этиленимин удерживается значительно

прочнее, чем С-метилэтиленмин, однако прочнее всего связывается N-оксиэтилэтиленмин.

Б.III.6.5. Пуриновые и пиримидиновые основания [119]. Основания тимин, цитозин, аденин и гуанидин вымываются аммиаком в порядке их перечисления, но два последних образуют значительные «хвосты», поэтому разделяются хуже, чем на обычном катионообменнике.

Б.III.6.6. Аминокислоты. Арикава и Макимо [120] успешно разделили аминокислоты на колонках с сульфокислотными смолами, содержащими цинк, кадмий и другие катионы, которые образуют комплексы с аминокислотами. Вымывающим раствором был ацетатный буфер, содержащий ион металла в концентрации 10^{-3} М; этим восполнялись потери от вымывания ионов металла в виде аминокислотных комплексов. Для получения воспроизводимых результатов содержание металла в смоле должно быть постоянным. Этим методом проанализировали смеси двадцати аминокислот. По тому же принципу работает автоматический анализатор аминокислот. Имеются все основания для использования в методе обмена лигандов растворов солей металлов в качестве промывных растворов при условии, что ионы металла в растворе не будут мешать последующему анализу. Аминокислоты определяли при помощи нингидринового метода; присутствие металла не мешало анализу.

Б.III.6.7. Другие аминосоединения. Гидразид никотиновой кислоты сорбировали из водного раствора катионообменной смолой, содержащей ионы меди и никеля, и вымывали водой [121].

Б.III.6.8. Олефины и ненасыщенные соединения. Ионы серебра образуют координационные комплексы с олефинами и более устойчивые комплексы с диенами-1,2. Известно, что порошкообразный нитрат серебра использовался в качестве неподвижной фазы в газовой хроматографии олефинов. На макросетчатой катионообменной смоле, содержащей ионы серебра, разделяли *цис*- и *транс*-изомеры диенов в растворе метилового спирта [122]. Вымывали этим же растворителем. Сложные эфиры ненасыщенных олеиновой и линолевой кислот удалось разделить подобным же образом на содержащей серебро катионообменной смоле, вымывая смесью вода — метиловый спирт или раствором бутена в метиловом спирте [123].

Принцип метода с обменом лиганда применяли также в газовой хроматографии, но этот вопрос выходит за рамки данной книги.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kraus K. A., Carlson T. A., Johnson J. S., Nature, 177, 1228 (1956).
2. Краус К. А., Филлипс Х. О., Карлсон Т. А., Джонсон Д. С., II Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, т. 5. М., 1958, стр. 89.

3. Cam
4. Van (1959)
5. Kritt
6. Petro
7. Inou
8. Sw
9. Reich
10. Fritz
11. Rane
12. Schw
13. Polla 224
14. Tom (1947)
15. Nerv
16. May
17. Chop
18. Corn
19. Blak
20. Fritz
21. Ряб
22. Ряб
23. Ал
24. Frit
25. Stre
26. Stre
27. Stre
28. Mcl
29. Huf
30. Stre (196
31. Nels
32. Nevo
33. Nels 20, 1
34. Fritz
35. Fritz
36. Gidd
37. Piet
38. Alex
39. Haze
40. Haze
41. Kra
42. Jent subs
43. Kra Ener
44. Ham
45. Berg
46. Jone
47. Nels
48. Faris
49. Huff
50. Hagu
51. Wilk Girar

3. Campbell M. H., *Anal. Chem.*, **37**, 252 (1965).
4. Van Smit J. R., Robb W., Jacobs J. J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 104 (1959).
5. Krtil J., Krivy I., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 1191 (1963).
6. Petrow H. G., Levine H., *Anal. Chem.*, **39**, 360 (1967).
7. Inoue Y., *Bull. Chem. Soc., Japan*, **36**, 1316, 1324 (1963).
8. Sweet R. C., Rieman W., Beukenkamp J., *Anal. Chem.*, **24**, 952 (1952).
9. Reichen L. E., *Anal. Chem.*, **30**, 1948 (1958).
10. Fritz J. S., Karraker S. K., *Anal. Chem.*, **32**, 957 (1960).
11. Rane A. T., Bhatki K. S., *Anal. Chem.*, **38**, 1598 (1966).
12. Schwarzenbach G., *Angew. Chem.*, **70**, 451 (1958).
13. Pollard F. H. et al., *J. Chromatog.*, **10**, 212, 215 (1963); **11**, 542 (1963); **13**, 224 (1964).
14. Tompkins E. R., Khym J. X., Cohn W. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2769 (1947).
15. Nervik W. E., *J. Phys. Chem.*, **59**, 690 (1955).
16. Mayer S. W., Freiling E. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5647 (1953).
17. Choppin G. R., Silva R. J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 153 (1956).
18. Cornish F. W., Phillips G., Thomas A., *Can. J. Chem.*, **34**, 1471 (1956).
19. Blake W. E., Oldham G., Sumpter D., *Nature*, **203**, 862 (1964).
20. Fritz J. S., Umbreit G. R., *Anal. Chim. Acta*, **19**, 509 (1958).
21. Рябчиков Д. И., Бухтиаров В. Е., *ЖАХ*, **9**, 196 (1954).
22. Рябчиков Д. И., Бухтиаров В. Е., *ЖАХ*, **7**, 377 (1952).
23. Алимарин И. П. и др., *ЖАХ*, **18**, 468 (1963).
24. Fritz J. S., Dahmer L. H., *Anal. Chem.*, **37**, 1272 (1965).
25. Strelow F. W. E., *Anal. Chem.*, **32**, 1185 (1960).
26. Strelow F. W. E., *Anal. Chem.*, **31**, 1201 (1959).
27. Strelow F. W. E., *Anal. Chem.*, **33**, 542 (1961).
28. McNevin W. M., Crummett W. B., *Anal. Chim. Acta*, **10**, 323 (1954).
29. Huff E. A., *Anal. Chem.*, **37**, 533 (1965).
30. Strelow F. W. E., Rethemeyer R., Bothma C. J. C., *Anal. Chem.*, **37**, 106 (1965).
31. Nelson F., Murase T., Kraus K. A., *J. Chromatog.*, **13**, 503 (1965).
32. Nevora V., *Z. Anal. Chem.*, **195**, 332 (1963).
33. Nelson F., Michelson D. A., Phillips H. O., Kraus K. A., *J. Chromatog.*, **29**, 107 (1965).
34. Fritz J. S., Rettig T. A., *Anal. Chem.*, **34**, 1562 (1962).
35. Fritz J. S., Abbink J. E., *Anal. Chem.*, **37**, 1274 (1965).
36. Giddings J. C., *J. Chromatog.*, **13**, 301 (1964).
37. Pietrzyk D. J., Kiser D. L., *Anal. Chem.*, **37**, 233, 1578 (1965).
38. Alexa J., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **30**, 2344, 2351, 2361, 2368 (1965).
39. Hazan I., Korkisch J., Arrhenius G., *Z. Anal. Chem.*, **213**, 182 (1965).
40. Hazan I., Korkisch J., *Anal. Chim. Acta*, **32**, 46 (1965).
41. Kraus K. A., Moore G. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1460 (1953).
42. Jentzsch D. et al. *Z. Anal. Chem.*, **144**, 8, 17 (1955); **146**, 88 (1955) and subsequent papers.
43. Kraus K. A., Nelson F., *Proc. 1st Intern. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy*, **7**, 113 (1955); *The Structure of Electrolytic Solutions* (ed. W. H. Hamer), New York, Wiley, 1959, chap. 23.
44. Berg E. W., Truempner J. T., *Anal. Chem.*, **30**, 1827 (1958).
45. Jones S. L., *Anal. Chim. Acta*, **21**, 532 (1959).
46. Nelson F., Rush R. M., Kraus K. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 339 (1960).
47. Faris J. P., *Anal. Chem.*, **32**, 520 (1960).
48. Huffman E. H., Lilly R. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 4147 (1949).
49. Hague J. L., Machlan L. A., *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **62**, 53 (1959).
50. Wilkins D. H., *Talanta*, **2**, 355 (1959).
51. Girardi F., Pietra R., *Anal. Chem.*, **35**, 173 (1963).

- 51a. Tera F., Ruch R. R., Morrison G. H., *Anal. Chem.*, **37**, 358, 1565 (1965).
52. Fisher S., Kunin R., *Anal. Chem.*, **29**, 400 (1957).
- 53a. Hamaguchi H., Chuchi A., Omura N., Kuroda R., *J. Chromatog.*, **16**, 396 (1964); Hamaguchi H. et al., *Anal. Chem.*, **36**, 2304 (1964).
- 53b. Danielsson L., *Acta Chem. Scand.*, **19**, 670 (1965).
- 53b. Strelow F. W. E., Bothma C. J. C., *Anal. Chem.*, **39**, 595 (1967).
54. Faris J. P., Buchanan R. F., in Stewart D. C., Elion H. A. (eds.), *Progress in Nuclear Energy, Series IX, Analytical Chemistry*, vol. 6, Pergamon Press, 1966.
55. Ichikawa F., Urano S., Imai H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 952 (1961).
56. Kressin I. K., Waterbury G. R., *Anal. Chem.*, **34**, 1598 (1962).
57. Ruch R. R., Tera F., Morrison G. H., *Anal. Chem.*, **36**, 2311 (1964).
- 58a. Hazan I., Ahluwalia S. S., Korkisch J., *Z. Anal. Chem.*, **206**, 324 (1964).
- 58b. Feik F., Korkisch J., *Talanta*, **11**, 1585 (1964).
59. Korkisch J., Feik F., *Anal. Chem.*, **37**, 757 (1965).
60. Turner J. B., Philp R. H., Day R. A., *Anal. Chim. Acta*, **26**, 94 (1962).
61. Grosse-Ruyken H., Doge H. G., *Talanta*, **12**, 73 (1965).
62. Pietrzyk D. J., Kiser D. L., *Anal. Chem.*, **37**, 1578 (1965).
63. Minczewski J., Dybezynski R., *J. Chromatog.*, **7**, 98 (1962).
64. Gerdes W. H., Rieman W., *Anal. Chim. Acta*, **27**, 113 (1962).
65. Ahrens L. H., Edge R. A., Brooks R. R., *Anal. Chim. Acta*, **28**, 551 (1963).
66. DeGeiso D. C., Rieman W., Lindenbaum S., *Anal. Chem.*, **26**, 1840 (1954).
67. Glaso O. S., *Anal. Chim. Acta*, **28**, 543 (1963).
68. Newman A. C. D., *Anal. Chim. Acta*, **19**, 471, 580 (1958).
69. Coursier J., Saulnier J., *Anal. Chim. Acta*, **14**, 62 (1956).
70. Kikudai M., *Compt. rend.*, **240**, 1110 (1955).
71. Skloss J. K., Hudson J. A., Cumiskey C. J., *Anal. Chem.*, **37**, 1240 (1965).
72. Lindenbaum S., Peters T. V., Rieman W., *Anal. Chim. Acta*, **11**, 530 (1954); Peters T. V., Rieman W., *ibid.*, **14**, 131 (1956).
73. Rothbart H. L., Weymouth H. W., Rieman W., *Talanta*, **11**, 33, 43 (1964).
74. Lundgren D. P., Loeb N. P., *Anal. Chem.*, **33**, 366 (1961).
75. Pollard F. H., Nickless G., Rogers D. E., Rothwell M. T., *J. Chromatog.*, **17**, 157 (1965).
76. Shirakisi N., Iba T., *Bunseki Kagaku*, **13**, 883 (1964).
77. Schmidt M., Sand T., *Z. anorg. Chem.*, **330**, 188 (1964).
78. Pollard F. H., Nickless G., Glover R. B., *J. Chromatog.*, **15**, 533 (1964).
79. Sargent R., Rieman W., *Anal. Chim. Acta*, **17**, 408 (1957); **18**, 196 (1958).
80. Watkins S. R., Walton H. F., *Anal. Chim. Acta*, **24**, 334 (1961).
81. Bey K., *Fette Seifen Anstrichmittel*, **67**, 25 (1965).
82. Rebertus R. L., *Anal. Chem.*, **38**, 1089 (1966).
- 82a. Yoshino Y., Kinoshita H., Sugiyama H., *Nippon Kogaku Zasshi*, **86**, 405 (1965).
83. Latterell J. J., Walton H. F., *Anal. Chim. Acta*, **32**, 101 (1965).
84. Wheaton T. A., Stewart I., *Analyt. Biochem.*, **12**, 585 (1965).
85. Pataki G., Baumann E., Geiger U. P., Jenkins P., Kupper W., chap. 15 in Heftmann E. (ed.), *Chromatography*, 2nd. ed., Reinhold, 1967.
86. Moore S., Stein W. H., *J. Biol. Chem.*, **192**, 663 (1951); Spackman D. H., Stein W. H., Moore S., *Anal. Chem.*, **30**, 1190 (1958).
87. Hamilton P. B., *Anal. Chem.*, **30**, 914 (1958); **32**, 1779 (1960); Hamilton P. B., Bogue D. C., Anderson R. A., *ibid.*, **32**, 1782 (1960).
88. Benson J. V., Patterson J. A., *Analyt. Biochem.*, **13**, 265 (1965); *Anal. Chem.*, **37**, 1108 (1965).
89. Piez K. A., Morris L., *Analyt. Biochem.*, **1**, 187 (1960).
90. Oro J., Skewes H. B., *Nature*, **207**, 1042 (1965).
91. Cohn W. E., *Science*, **109**, 377 (1949).

92. Cohn W. E.
 93. Reichman
 94. Schenck
 95. Goulet
 96. Shimoda
 97. Zerfing
 98. Larsson
 99. Courtois
 100. Funasa
 101. Davies
 102. Busch
 103. Funasa
 104. Hale
 105. Larsson
 106. Samue
 107. Khym
 108. Zager
 109. Sargent
 110. Walbo
 111. Neuk
 112. Gabri
 113. Christ
 114. Samu
 115. Helff
 116. Helff
 117. Stoke
 118. Hill
 119. Shimo
 120. Arika
 121. Tsuji
 122. Emke
 123. Wurst
 124. Strelow

92. Cohn W. E., chap. 22, in Heftmann E. (ed.), *Chromatography*, 2nd ed., Reinhold, 1967.
93. Schenker H. H., Rieman W., *Anal. Chem.*, **25**, 1637 (1953).
94. Goudie A. J., Rieman W., *Anal. Chim. Acta*, **46**, 419 (1962).
95. Shimomura K., Walton H. F., *Anal. Chem.*, **37**, 1012 (1965).
96. Zerfing R. C., Veening H., *Anal. Chem.*, **38**, 1312 (1966).
97. Larsson U. B., Samuelson O., *J. Chromatog.*, **19**, 404 (1965).
98. Courtoisier A. J., Ribereau-Gayon J., *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 350.
99. Funasaka W., Kojima T., Fujimura K., *Bunseki Kagaku*, **13**, 42 (1964).
100. Davies C., Hartley R. D., Lawson G. J., *J. Chromatog.*, **18**, 47 (1965).
101. Busch H., Hurlbut R. B., Van Potter R., *J. Biol. Chem.*, **196**, 717 (1952).
102. Funasaka W. et al., *Bunseki Kagaku*, **11**, 434, 936 (1962); **12**, 466, 1170 (1963).
103. Hale D. K., Hawdon A. R., Jones J. I., Packham D. I., *J. Chem. Soc.*, 1952, 3503.
104. Larsson L. I., Samuelson O., *Acta Chem. Scand.*, **19**, 1357 (1965).
105. Samuelson O., Swenson B., *Acta Chem. Scand.*, **16**, 2056 (1962); *Anal. Chim. Acta*, **28**, 426 (1963).
106. Khym J. X., Zill L. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2090 (1952).
107. Zager S. E., Doody T. C., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1070 (1951).
108. Sargent R., Rieman W., *Anal. Chim. Acta*, **16**, 144 (1957).
109. Khym J. X. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1153, 1339 (1953).
110. Walborg E. F., Christensson L., Gardell S., *Analyt. Biochem.*, **13**, 177 (1956).
111. Neukom G., Deuel H., Heri W. J., Kundig W. J., *Helv. Chim. Acta*, **43**, 64 (1960).
112. Gabrielson G., Samuelson O., *Acta Chem. Scand.*, **6**, 729 (1952).
113. Christofferson K., *Anal. Chim. Acta*, **33**, 303 (1965).
114. Samuelson O., Sjöström E., *Svensk. Kem. Tidskr.*, **64**, 305 (1952).
115. Helfferich F. G., *Nature*, **189**, 1001 (1961).
116. Helfferich F. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3237, 3242 (1962).
117. Stokes R. H., Walton H. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3327 (1954).
118. Hill A. G., Sedgley R., Walton H. F., *Anal. Chim. Acta*, **33**, 84 (1965).
119. Shimomura K., Dickson L., Walton H. F., *Anal. Chim. Acta*, **37**, 102 (1967).
- 119a. Shimomura K., unpublished work.
120. Arikawa Y., Makimo I., *Proc. Federated Biological Societies*, 1967 (abstract).
121. Tsuji A., *Nippon Kagaku Zasshi*, **81**, 847, 1090 (1960).
122. Emken E. A., Scholfield C. R., Dutton H. F., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 388 (1964).
123. Wurster C. F., Copenhaver J. H., Shafer P. R., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 513 (1963).
124. Strelow F. W. E., Leibenberg C. J., Toerien F. S., von, *Anal. Chim. Acta*, **47**, 251 (1969).

Глава 9

ВЫСАЛИВАЮЩАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ И БЛИЗКИЕ ЕЙ МЕТОДЫ

Несмотря на то что в хроматографических методах, рассматриваемых в этой главе, неподвижной фазой служат ионообменные смолы, процессы разделения на них не сопровождаются ионообменной реакцией, а обуславливаются вандерваальсовыми или доннановскими силами.

А. МЕТОД С ИСКЛЮЧЕНИЕМ ИОНА

Если через колонку с сильнокислотным ионообменником в Na^+ -форме или с сильноосновной смолой в Cl^- -форме пропускать смесь хлорида натрия и этиленгликоля, происходит разделение [1], причем хлористый натрий появляется в элюате раньше гликоля (рис. 42). В тех же условиях (небольшой образец, малый размер зерен смолы и небольшая скорость течения), при которых в ионообменной хроматографии получаются почти гауссовы кривые вымывания, также получаются симметричные кривые для NaCl и гликоля.

Это явление, открытое Уитом и Бауманом [1а], можно объяснить тем, что, согласно принципу доннановского равновесия, в значительной мере тормозится диффузия электролита (индекс e) в смолу. Поэтому коэффициент распределения электролита в сущности близок к нулю.

$$C_e \approx 0. \quad (88)$$

С другой стороны, неэлектролит (индекс n) свободно диффундирует внутрь смолы. Его коэффициент распределения C равен

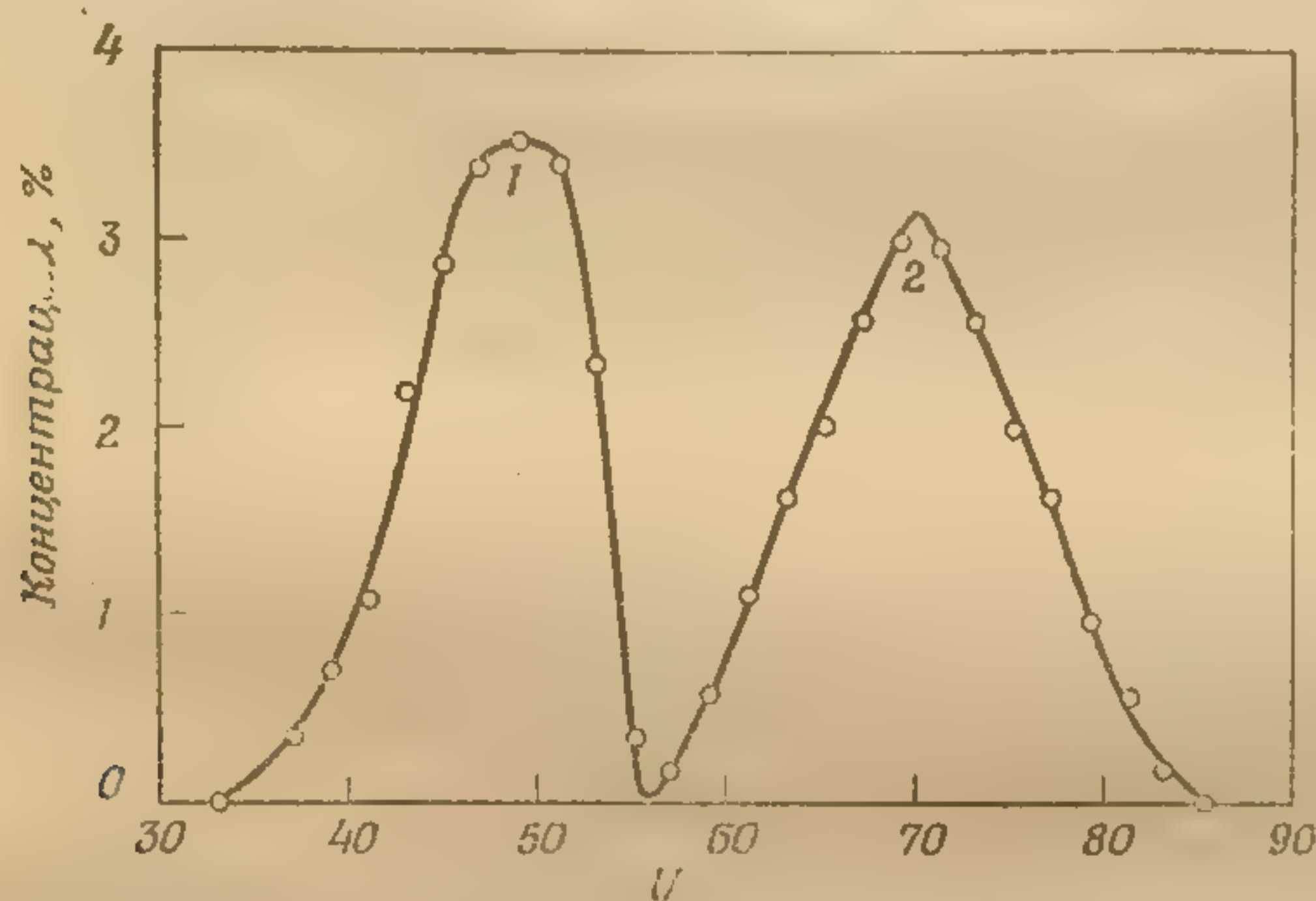
$$C_n = K_a V_{wr} / V, \quad (89)$$

где V_{wr} — общий объем воды внутри смолы в колонке. Хотя K_a и изменяется в широких пределах (табл. 10), его значение всегда заметно больше нуля. Из этого следует, что $C_n > C_e$ и хроматографическое разделение практически осуществимо.

Этот метод можно применять к смесям других электролитов и неэлектролитов. Для того чтобы не происходили ионообменные реакции, обмениваемый ион в смоле должен быть одинакового заряда с ионом электролита. В хроматографическом процессе с исключением иона нельзя использовать H^+ -форму слабокислот-

ных смол и OH^- -форму слабоосновных смол, так как эти смолы очень мало набухают и, следовательно, дают низкие значения V_{wr}/V и C_n ; из-за отсутствия доннановского равновесия в случае неионизованных смол нельзя применять уравнение (88).

Большое значение имеет степень сшитости смолы. Слабосшитые смолы отличаются относительно большим доннановским поглощением и, значит, большими значениями C_e , поэтому, по-видимому, выгоднее использовать сильносшитые смолы. С другой



Р и с. 42. Разделение хлористого натрия и этиленгликоля методом исключения иона. Образец содержит 400 мг каждого компонента ■ 10 мл воды. Колонка размером 55 см × 1,8 см² с дауэксом 50-X8 (50—100 меш).

1 — хлористый натрий; 2 — этиленгликоль.

стороны, эти смолы характеризуются меньшими значениями V_{wr}/V и C_n по сравнению со слабосшитыми смолами. Вообще предпочтительнее использовать смолы с умеренной сшитостью (примерно около 8%).

Методом исключения иона можно отделить сильные кислоты от слабых. Поведение слабых кислот более или менее напоминает поведение неэлектролитов, особенно тем, что ионизация их частично подавляется сильной кислотой в промежуточном растворе и в еще большей степени сульфокислотой внутреннего раствора смолы. Во многих случаях хроматографией с исключением иона можно разделить даже слабые кислоты различной силы [1a], как это показано в табл. 31. По-видимому, значительно важнее сила кислот, чем разница в значениях pK .

Для отделения электролитов от неэлектролитов с молекулами большого размера метод исключения иона не очень удобен. Сахарозу, например, нелегко отделить от хлористого натрия, поскольку она диффундирует в зерна смолы слишком медленно. Использование слабосшитых смол облегчает диффузию сахарозы в смо-

Таблица 31

Разделение кислот методом исключения иона

Более сильные кислоты	pK	Более слабые кислоты	pK	ΔpK	Разделение
Соляная		Уксусная	4,8		Очень хорошее
Соляная		Монохлоруксусная	2,8		То же
Соляная		Дихлоруксусная	1,3		» »
Соляная		Трихлоруксусная	0,7		Удовлетворительное
Трихлоруксусная	0,7	Уксусная	4,8	4,1	Хорошее
Трихлоруксусная	0,7	Хлоруксусная	2,8	2,1	»
Трихл. руксусная	0,7	Дихлоруксусная	1,3	0,6	»
Дихл. руксусная	1,3	Уксусная	4,8	3,5	Удовлетворительное
Дихлоруксусная	1,3	Монохлоруксусная	2,8	0,5	»
Монохлоруксусная	2,8	Уксусная	4,8	2,0	Не разделяются

лу, но также уменьшает степень исключения хлористого натрия.

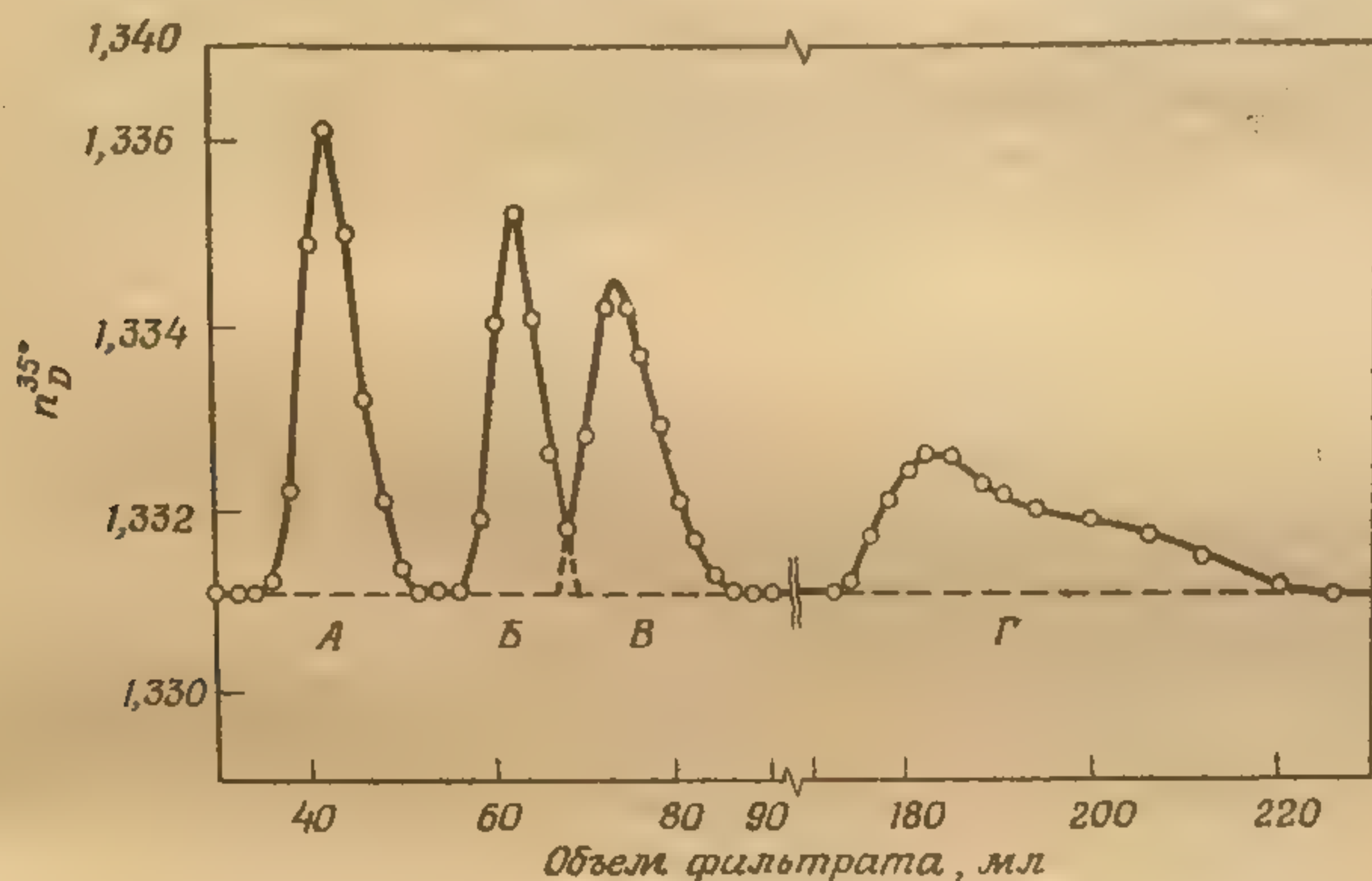
Типичным случаем применения в лаборатории метода исключения иона является отделение сероводорода от роданистоводородной кислоты на сильнокислотной смоле [2]. Тем не менее в аналитической химии метод исключения иона не нашел широкого применения.

Б. РАЗДЕЛЕНИЕ ПОСРЕДСТВОМ ВЫМЫВАНИЯ ВОДОЙ ИЛИ РАЗБАВЛЕННЫМИ ВОДНЫМИ БУФЕРНЫМИ РАСТВОРАМИ

Для любой колонки с ионообменной смолой соотношение V_{wr}/V — постоянная величина. Поэтому, согласно уравнению (89), коэффициент распределения неэлектролитов пропорционален их коэффициентам активности K_a . Широкий разброс значений K_a (см. табл. 10) наводит на мысль, что некоторые смеси неэлектролитов можно разделить простым вымыванием водой с ионообменной смолы. Это подтверждается рис. 43, на котором показано почти полное разделение четырех соединений [3]. Меир и Шафнер [4] разделили три неомидина (А, В и С), вымывая водой с колонки, заполненной дауэксом 1-X2 в OH^- -форме. В этих же условиях из четырех катенулинов первым и вторым выходят С и D, разделяющиеся количественно, а А и В накладываются друг на друга.

При вымывании слабых электролитов иногда бывает выгодно использовать разбавленные буферные растворы вместо чистой воды. Например, Секи [5] на колонке длиной 15 см удалось почти количественно разделить фенол и три крезолы вымыванием буфером с рН 9,7, в состав которого входят 0,11 М $NaHCO_3$, 0,080 М Na_2CO_3 и 0,0015 М комплексон III (двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты). Значения pK компонентов образца возрастают в ряду [6]: фенол (10,00), м-крезол (10,09), п-кре-

зол (10,26) и *o*-крезол (10,29). В воде эти соединения почти полностью не ионизованы; однако в щелочном буфере они заметно ионизируются. Степень ионизации уменьшается с увеличением pK . Так как смола сорбирует неионизованные растворенные вещества значительно легче, чем их ионы, надо ожидать, что эти соединения должны вымываться в порядке роста их pK . В действительности эти соединения вымываются с колонки в следующем порядке: фенол, *m*-крезол, *o*-крезол и *p*-крезол. В этом же порядке возрастают и значения pK , за исключением *o*- и *p*-крезола, для ко-



Р и с. 43. Разделение неэлектролитов вымыванием водой. Колонка размером $55 \text{ см} \times 1,8 \text{ см}^2$ с дауэксом 50-X8 в Na^+ -форме (50—100 меш).
А — сахароза; Б — глицерин; В — триэтиленгликоль; Г — фенол.

торых он обратный. Значения pK для этих соединений настолько близки, что вследствие сродства смолы с *o*-изомером нарушается его ионизационное равновесие.

В. ВЫСАЛИВАЮЩАЯ ЭЛЮЕНТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматографическое разделение неэлектролитов на ионообменных смолах значительно облегчается при использовании в качестве элюента водного раствора электролита вместо чистой воды. Естественно, что обмениваемый ион смолы должен быть таким же, как и ион промывного раствора, с тем, чтобы исключить ионный обмен.

Преимущества вымывания раствором соли вместо воды видны на примере разделения этилового и метилового спиртов на дауксе 50-X8 в NH_4^+ -форме. При вымывании водой значения S соот-

ветственно равны 0,826 и 0,803 [7]. Если принять R равным 9,0, то с помощью уравнения (55) можно легко рассчитать, что для количественного разделения нужна колонка длиной 40 000 см. Однако при вымывании 3,0 М раствором сульфата аммония соответствующие значения S равны 4,57 и 2,29, а длина колонки составляет только 14 см.

Разделение неэлектролитов (или слабых электролитов) посредством вымывания водным раствором соли, обычно умеренной или высокой концентрации, называется высаливающей хроматографией. Проведенное Секи [5] разделение фенола и трех крезолов с применением разбавленного карбонатного буфера не является примером метода высаливающей хроматографии, так как концентрация карбоната была слишком низка для эффективного высаливания; кроме того, разделение зависело от буферного действия смешанных карбонатов.

В.1. Теория высаливающей элюентной хроматографии

Те же условия (небольшой объем образца, малый размер зерен смолы, небольшая скорость течения), которые в ионообменной хроматографии приводят к гауссовой форме выходной кривой вымывания, способствуют тому, что и в методе высаливающей хроматографии выходная кривая имеет ту же форму. В большинстве случаев предпочитают применять сильноокислотные и сильноосновные полистирольные смолы с умеренной степенью сшитости, если только молекулы неэлектролита не слишком велики; для облегчения диффузии надо применять смолу с 4% ДВБ.

Большинство уравнений, выведенных в теории тарелок ионообменной элюентной хроматографии, применимы и к высаливающей элюентной хроматографии. К ним относятся уравнения (29) и (52), связанные уравнением (69), но неприменимы уравнения (34) или (37).

В.1.а. Зависимость между коэффициентами распределения и концентрацией элюента в высаливающей хроматографии

Сарджент [7] вымывал одиннадцать спиртов по отдельности четыре или пять раз, используя каждый раз раствор сульфата аммония различной концентрации. По результатам каждого вымывания он рассчитывал значения U^* и S . На рис. 44 показаны результаты, полученные с дауэксом 50-X8 в NH_4^+ -форме. Зависимость $\log S$ от концентрации сульфата аммония выражается прямой линией. Это приводит к эмпирическому уравнению

$$\log C = \log C_0 + kM_s, \quad (90)$$

где M_s —
при $M_s =$
которая за
ведены о
тролита, р
также опи

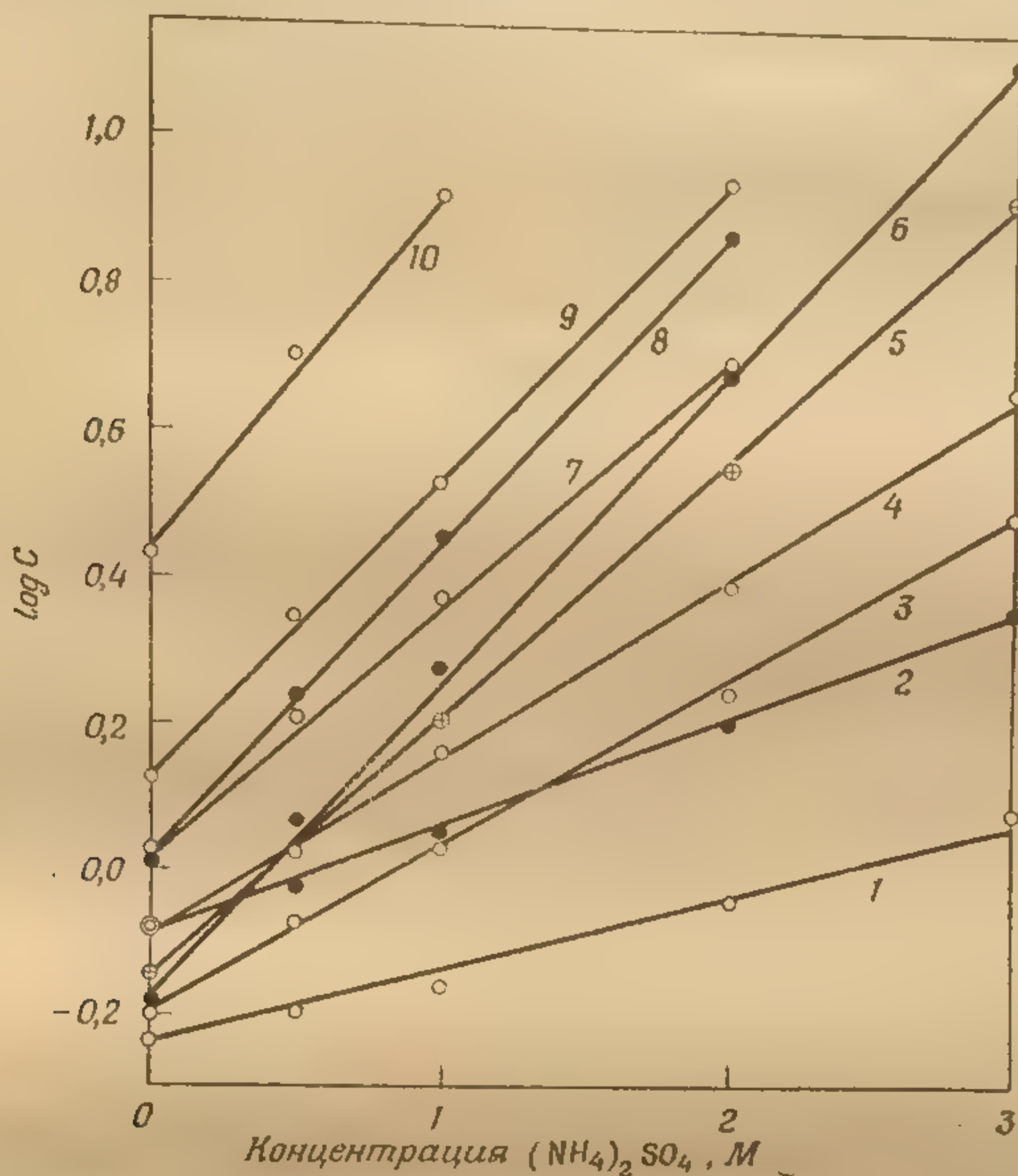
Рис. 44.

1 — глицери
6 — трет-бу
для бутанола

Фактич
больше, чем
величины 0.
А. III. гл. 7
 $\log C_0$ или

Значен
дены в та
для двух

где M_s — концентрация промывного раствора, а C_0 — значение C при $M_s = 0$, т. е. при вымывании чистой водой; k — постоянная, которая зависит от вида соли и неэлектролита. В работе [7] приведены очень похожие кривые для тех же спиртов и того же электролита, разделенных на дауэкс 1-X8 в SO_4^{2-} -форме. Эти кривые также описываются уравнением (90).



Р и с. 44. Кривые зависимости $\log C$ от концентрации сульфата аммония для некоторых спиртов (смола дауэкс 50-X8).

1 — глицерин; 2 — метанол; 3 — пропиленгликоль; 4 — этанол; 5 — пропанол-2; 6 — трет-бутиловый спирт; 7 — пропанол-1; 8 — бутанол-2; 9 — изобутанол (кривая для бутанола-1 совпадает с кривой для изобутанола в пределах ошибки опыта); 10 — пентанол-1.

Фактически разброс точек относительно кривой для дауэкса-1 несколько больше, чем для дауэкса-50, потому что для отношения V/V_b авторы вместо величины 0,39 ошибочно использовали величину 0,44, как показано в разд. А. III. гл. 7. Из рисунка видно, что эта ошибка не очень влияет на значения $\log C_0$ или k .

Значения $\log C_0$ и k , рассчитанные по двум рисункам, приведены в табл. 32. Для данного неэлектролита значения $\log C_0$ для двух видов смол заметно различаются.

Этого следовало ожидать. Так как C_0 — это коэффициент распределения спирта в чистой воде, значение его зависит от природы спирта и смолы. С увеличением гидрофобных свойств неэлектролита $\log C_0$ обычно возрастает. В свете обсуждения на стр. 47 этого тоже следовало ожидать.

С другой стороны, для любого спирта оба значения k хорошо совпадают (табл. 32). Это означает, что k выражает некоторую зависимость от взаимодействия в водном растворе между неэлектролитом и электролитом; k увеличивается, если гидрофобные свойства неэлектролита усиливаются.

Таблица 32

Сравнение значений $\log C_0$ и k при использовании сульфата аммония в качестве вымывающей соли

Неэлектролиты	Дауэкс 1-X8		Дауэкс 50-X8	
	$\log C_0$	k	$\log C_0$	k
Глицерин	-0,465	0,129	-0,282	0,120
Пропандиол-1,2	-0,362	0,210	-0,188	0,224
Метанол	-0,252	0,158	-0,095	0,151
Этанол	-0,208	0,256	-0,083	0,243
Пропанол-2	-0,170	0,353	-0,135	0,350
трет-Бутанол	-0,125	0,414	-0,130	0,408
Пропанол-1	+0,070	0,336	+0,043	0,330
Бутанол-2	0,150	0,422	0,039	0,419
Изобутанол	0,33	0,38	0,130	0,407
Бутанол-1	0,35	0,40	0,125	0,405
Пентанол-1	0,82	0,45	0,44	0,50

В.1.6. Значение константы процесса высаливания

Много лет назад Сеченов [8] изучал влияние солей на растворимость неэлектролитов в воде. Его исследования привели к эмпирическому уравнению

$$\log S = \log S_0 - kM_s, \quad (91)$$

где S_0 — растворимость неэлектролита в чистой воде, S — его растворимость в M_s молярном водном растворе соли, а k — константа высаливания, которая зависит от вида неэлектролита и от вида соли.

Интересно отметить, что уравнение (90) можно вывести из уравнения (91), если допустить, что добавка соли к системе вода — смола — неэлектролит не вызывает ни сжатия смолы, ни доннановского поглощения соли. В отсутствие соли

$$C_0 = \frac{v_{wr}}{v} \frac{M_{I0}}{M_{e0}}.$$

где v_{wr} — объем воды внутри смолы на одной тарелке, v — промежуточный объем на одной тарелке, M — молярность неэлектролита. Индексы e и i относятся к внутреннему (i) и внешнему (e) (или промежуточному) растворам, индекс (o) указывает на отсутствие соли. В присутствии соли

$$C = \frac{v_{wr}}{v} \frac{M_i}{M_e}.$$

Если v_{wr} не изменяется от добавления соли, то

$$\frac{C}{C_0} = \frac{M_i M_{eo}}{M_e M_{io}}.$$

Так как внутренний и внешний растворы находятся в равновесии и отсутствие и в присутствии соли,

$$M_{io} \gamma_{io} = M_{eo} \gamma_{eo}.$$

$$M_i \gamma_i = M_e \gamma_e,$$

где γ — коэффициент активности. Комбинирование трех последних уравнений дает

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\gamma_e \gamma_{io}}{\gamma_{eo} \gamma_i}.$$

Из указанного выше допущения следует, что ионная сила внутреннего раствора не зависит от концентрации соли во внешнем растворе. Кроме того, коэффициент активности разбавленного неэлектролита в значительной мере зависит от ионной силы, а не от его собственной концентрации. Поэтому $\gamma_{io} = \gamma_i$ и

$$C/C_0 = \gamma_e/\gamma_{eo}. \quad (92)$$

Если известна растворимость неэлектролита, т. е. если раствор находится в равновесии с чистым неэлектролитом, то активность неэлектролита в растворе та же, что и для чистого соединения. Это справедливо как при наличии соли, так и в ее отсутствие. Значит, тогда

$$S \gamma_e = S_0 \gamma_{eo}.$$

Сочетание этого уравнения с уравнением Сеченова (91) приводит к уравнению

$$\log \frac{S_0}{S} = \log \frac{\gamma_e}{\gamma_{eo}}.$$

А сочетание этого уравнения с уравнениями (91) и (92) дает уравнение (90).

Из этого следует, что для любой комбинации соли и неэлектролита k в уравнении (90) должно иметь то же значение, что и k в уравнении (91). Значения k для пропанола-1 и бутанола-2, определенные путем измерения растворимости в присутствии сульфата аммония, составляют соответственно 0,341 и 0,420,

что хорошо согласуется со значениями, приведенными в табл. 32. Такое хорошее совпадение скорее неожиданно, если учесть данные Сарджента [9], согласно которым дауэкс 50-X8 в NH_4^+ -форме сорбирует 0,80 г воды на 1 г сухой смолы из чистой воды и только 0,63 г из 3,0 М раствора сульфата аммония. Уменьшение сорбции воды нарушает допущения, принятые при выводе уравнения (90).

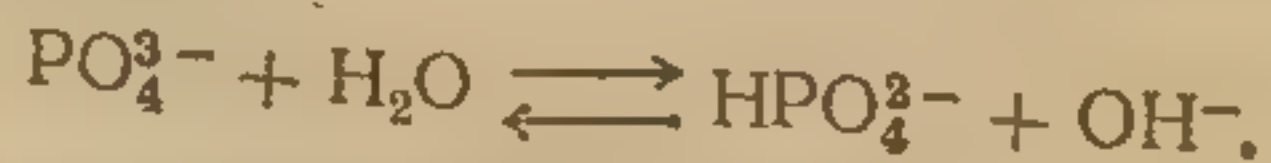
В случае дауэкса 50-X4 в NH_4^+ -форме уменьшение сорбции еще значительнее и сорбция воды составляет 1,53 г на 1 г сухой смолы из чистой воды и 0,99 г из 3 М раствора сульфата аммония. Эта смола и дауэкс 1-X4 дают линейную зависимость $\log C$ от концентрации соли, и значения константы высаливания k совпадают для обоих видов смол. Однако эти значения k не совпадают с соответствующими значениями для смол с 8% ДВБ. С другой стороны, смолы, содержащие 12 и 16% ДВБ, имеют те же значения k , что и смолы с 8% ДВБ. Эти данные приведены в табл. 33 [10].

Таблица 33

Значения $\log C_0$ и k при использовании смол различной степени сшитости и сульфата аммония в качестве вымывающей соли

Смола	Пропанон		Бутанон	
	$\log C_0$	k	$\log C_0$	k
Дауэкс 1-X4	-0,175	0,283	0,000	0,360
Дауэкс 50-X4	+0,183	0,272	0,282	0,358
Дауэкс 1-X8	-0,170	0,318	0,105	0,397
Дауэкс 50-X8	+0,010	0,312	0,151	0,398
Дауэкс 50-X12	-0,030	0,330	0,125	0,397
Дауэкс 50-X16	+0,045	0,322	0,200	0,385

Линейные кривые зависимости $\log C$ от концентрации сульфата аммония наблюдались в тех случаях, когда спирты [7], эфиры [11], альдегиды [12] и кетоны [12] вымывались раствором сульфата аммония. Однако кривые для вымывания аминов [13] раствором третичного фосфата калия линейны только в области высоких концентраций (рис. 45). Это объясняют гидролизом третичного фосфатного иона



Гидролизованная часть, незначительная при высоких концентрациях, по мере понижения концентрации становится больше. Поэтому при высоких концентрациях смола находится почти полностью в виде R_3PO_4 , а при понижении концентрации в ней содержится заметное и все растущее количество (молярные доли) R_2HPO_4 . В этих условиях нельзя ожидать, что кривая будет

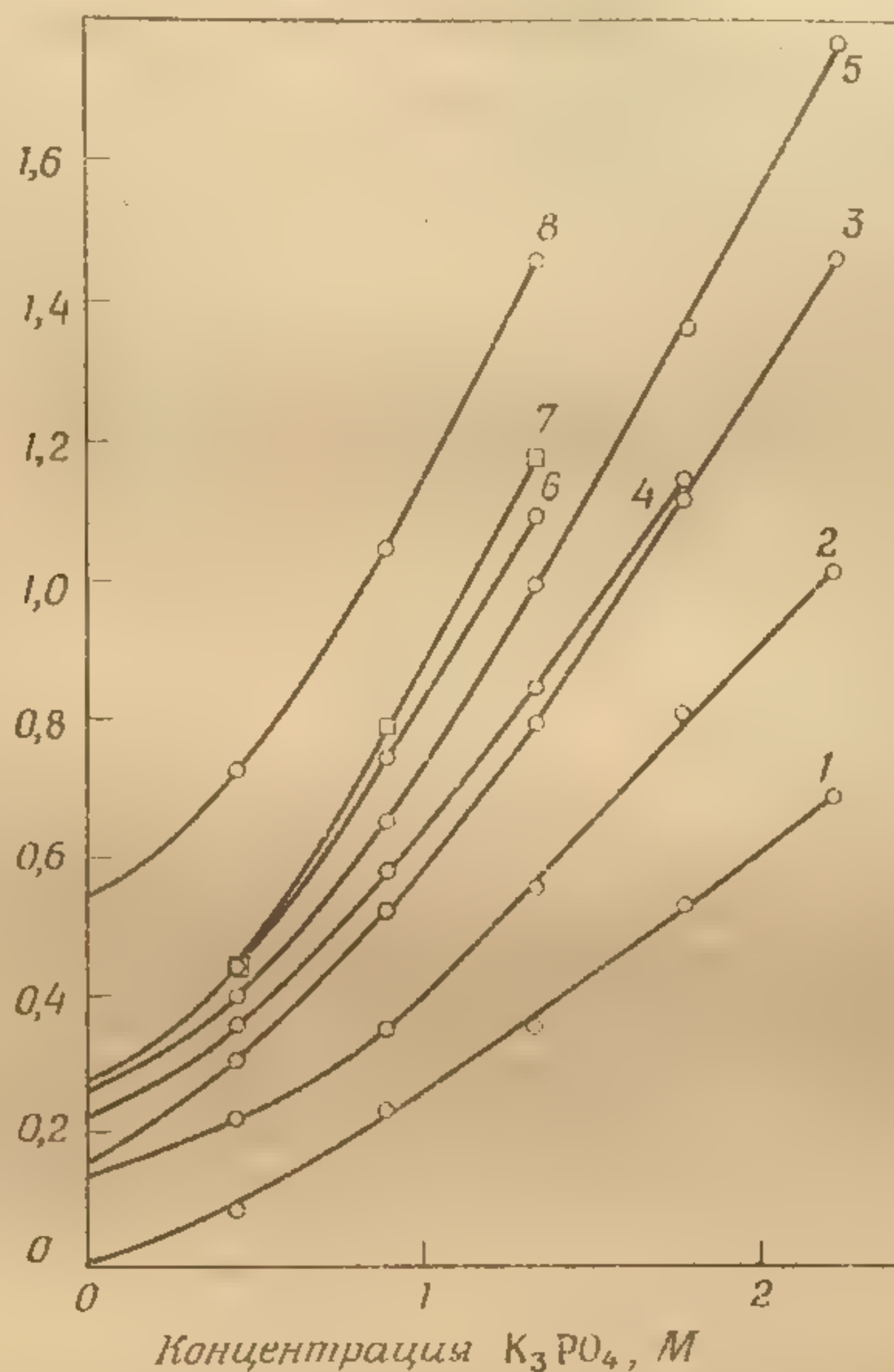
иметь ли
панола-1,
мыльным

рис. 45.
сти $\log C$ от
фата кали
аминов (см
1 — этанола
3 — этиламин
6 — изопроп
амин; 7 — др

Электр
высалива
ваниям:
1. Он
во фракци
в воде орг
ботки фрак
хромата на
ванной сер
наконец, и
соединения,
находятся в
взятым соедин
ния [14]. Со
16*

иметь линейный характер. На рис. 45 проведена кривая для пропанола-1, чтобы показать, что кривизна графика вызвана промывным раствором, а не органическим соединением.

Р и с. 45. Кривые зависимости $\log C$ от концентрации фосфата калия для некоторых аминов (смола дауэкс 50-X4).
1 — этаноламин; 2 — метиламин;
3 — этиламин; 4 — пропанол-1;
5 — изопропиламин; 6 — *n*-пропиламин;
7 — диэтиламин; 8 — *n*-бутиламин.



В.И.в. Выбор промывного раствора

Электролит, выбранный в качестве промывного раствора в высаливающей хроматографии, должен отвечать следующим требованиям:

1. Он не должен мешать определению компонентов образца во фракциях получаемого фильтрата. Большинство растворимых в воде органических соединений удобно определять путем обработки фракции равным объемом нестандартного раствора бихромата натрия ($\sim 0,1$ н. в качестве окислителя) в концентрированной серной кислоте, непродолжительным нагреванием и, наконец, измерением концентрации зеленого хрома(III). Даже соединения, реагирующие с бихроматом нестехиометрически, находятся в постоянном соотношении с хромом(III), образуемым взятым соединением, если точно соблюдаются условия нагревания [14]. Соль, применяемая в этом методе для вымывания, не

должна окисляться или восстанавливаться в условиях определения. Это исключает использование галогенидов и нитратов как анионов, а также таких катионов, как, например, церий(IV) и железо(II). Ароматические соединения удобнее определять методом спектрофотометрии в ультрафиолетовой области, что позволяет использовать любую соль с не слишком большим поглощением при рабочей длине волны.

2. Выбранный электролит должен обладать большим эффектом высаливания, т. е. значение k в уравнении (90) должно быть большим в отношении компонентов образца. Если это требование не выполняется, то использование раствора соли для вымывания дает мало преимуществ.

3. Электролит должен хорошо растворяться, так чтобы большие изменения в значениях C могли обуславливаться большими изменениями в концентрации электролита. Это не очень важно, так как почти все соли, характеризующиеся высоким значением k , обладают также хорошей растворимостью.

4. Желательно, чтобы электролит обладал специфичностью в отношении высаливания. Если данная соль характеризуется высоким значением k в отношении всех соединений данной смеси, то при использовании раствора этой соли для вымывания выигрывается очень мало.

Этим требованиям очень хорошо отвечает сульфат аммония, и поэтому в методе высаливающей хроматографии его используют чаще, чем другую соль. Преимущества его перед нитратом аммония в пунктах 2 и 3 очевидны при сравнении [10] значений k обеих солей относительно пропанона, бутанона и пентанона-2. Эти значения для сульфата аммония составляют соответственно 0,312, 0,398 и 0,478, а для нитрата аммония 0,034, 0,047 и 0,058.

Другим важным моментом является гидролиз вымывающей соли. В растворе сульфат аммония не гидролизуется в заметной степени, за исключением очень низких концентраций, при которых его высаливающее действие исчезающе мало. Поэтому зависимость $\log C$ от M , для сульфата аммония выражается прямой линией. Третичный фосфат калия, напротив, сильно гидролизуется и не дает прямой зависимости. Следовательно, для вымывания больше подходит сульфат аммония, чем третичный фосфат калия. Тем не менее для разделения аминов выбрали последнюю соль из-за ее щелочных свойств. При концентрациях, используемых в высаливающей хроматографии, pH растворов достаточно высоко для почти полного подавления ионизации большинства аминов. Если вымывать нейтральной солью, то обычно амин образует гидроксильные ионы и замещенные ионы аммония в количестве, достаточном для ионного обмена со смолами.

Моноалкильные эфиры алканфосфоновых кислот значительно легче разделяются методом высаливающей хроматографии, чем

Рис. 46. Значения k в случае частиц, содержащих фиксированные количества дивинилбензола

1 — глицерин;
2 — гликоль;
3 — пропанон;
4 — пентанон-2

подвижной фазы с поперечными группами, подвижным ионообменным литов водородом, содержащим смол. На рисунке показаны кривые зависимости k от концентрации ионной формы. На кривых 1) и 2) каждая точка соответствует значению k для смеси из двух

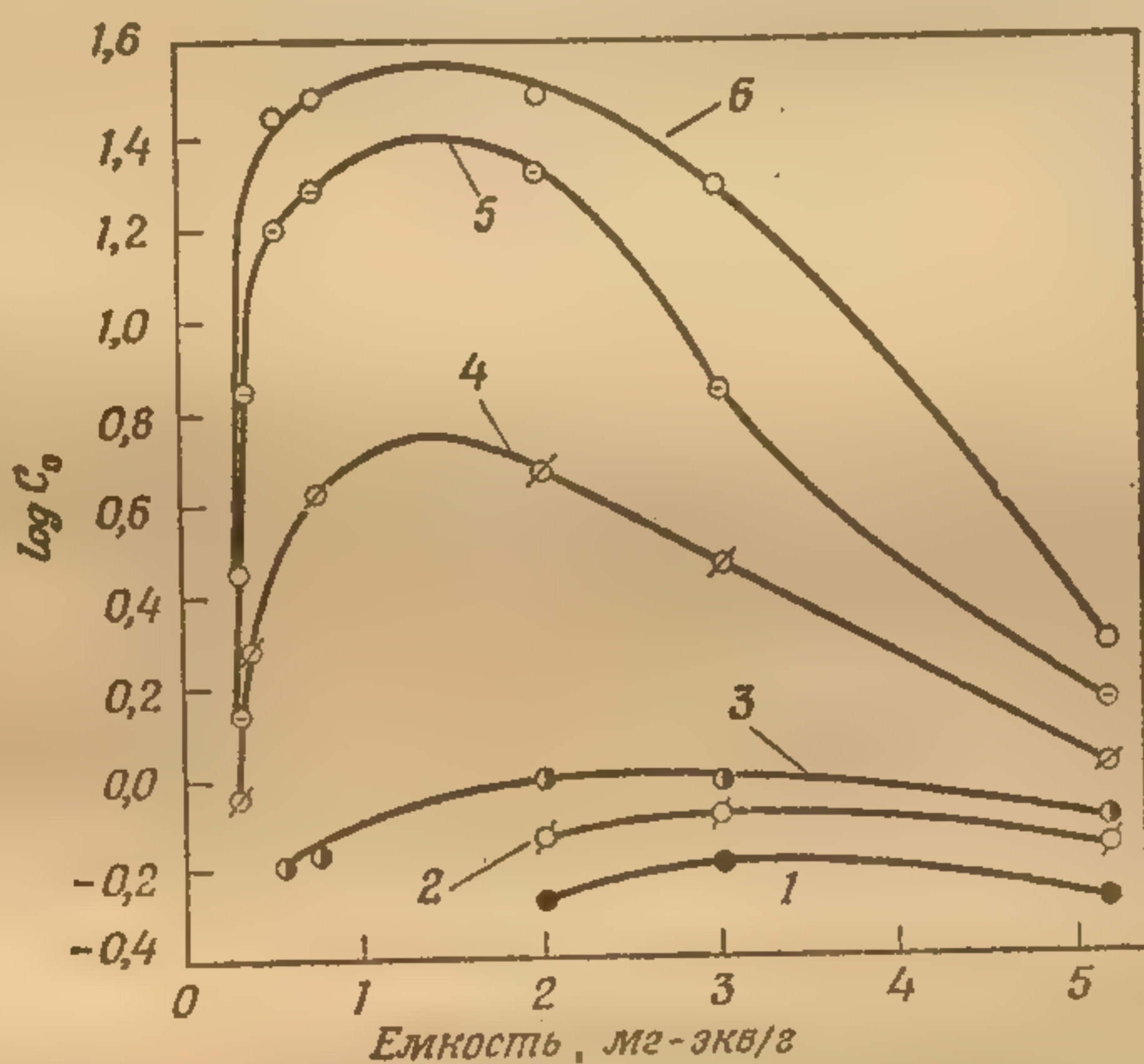
ионообменной [15]. Промывной раствор содержит соляную кислоту для подавления ионизации органических кислот и хлористый литий для обеспечения большого эффекта высаливания.

В.И.г. Ионообменные смолы с низкой обменной емкостью

Методы высаливающей хроматографии и хроматографии с исключением ионов можно рассматривать собственно как особые случаи разделительной хроматографии, при которых ионообменная смола или содержащаяся в ней внутренняя вода служит не-

Рис. 46. Значения $\log C_0$ в случае частично сульфированных смол с 8% дивинилбензола.

1 — глицерин; 2 — этиленгликоль;
3 — метанол;
4 — пропанон; 5 — бутанон;
6 — пентанон-2.



подвижной фазой. Если неэлектролиты вымывать водой на колонке с поперечношитым полистиролом, не содержащим ионогенных групп, то C обычно равно нулю. Это указывает на то, что неподвижным растворителем является внутренняя вода, а не сама ионообменная смола. Манало с сотр. [16] вымывал ряд неэлектролитов водой или водным раствором сульфата аммония на колонках, содержащих ряд частично сульфированных полистирольных смол. На рис. 46 показана зависимость $\log C_0$, вычисленного по выходной кривой, от удельной обменной емкости сухих смол в H^+ -форме.

На кривых зависимости можно отметить три особенности: 1) На каждой кривой имеется максимум при значении удельной емкости около 3 мг-экв/г для более гидрофильных соединений и около 1,5 мг-экв/г для менее гидрофильных соединений. 2) Обычно значения $\Delta \log C_0$, т. е. расстояния по вертикали между любыми двумя кривыми, для частично сульфированных смол боль-

ше, чем для полностью сульфированных ионообменных смол; значит, для разделения можно использовать частично сульфированные смолы.

Хотя попытки [17] вывести уравнение для $\log C_0$ как функции удельной емкости оказались безуспешными, можно дать качественное объяснение формы кривых. Несульфированное бензольное кольцо воздействует большими вандерваальсовыми силами на растворенное органическое вещество, чем сульфированное кольцо. Этим объясняется, почему ионообменные смолы с емкостью, несколько меньшей, чем нормальная (равная 5,2), отличаются более высокими значениями C_0 , чем полностью сульфированные смолы, а также почему наклон правой части кривых более крутой для большинства гидрофобных соединений. С другой стороны, уменьшение обменной емкости смол вызывает уменьшение количества внутренней воды (табл. 34) и, следовательно,

Таблица 34

Сорбция воды частично сульфированными полистирольными смолами с 8% ДВБ

Обменная емкость для сухой смолы в H^+ -форме, мг-экв/г	Сорбция воды сухой смолой, г/г	Обменная емкость для сухой смолы в H^+ -форме, мг-экв/г	Сорбция воды сухой смолой, г/г
5,2	1,09	0,38	0,21
3,02	0,85	0,32	0,19
2,03	0,56	0,03	0,20
0,76	0,32	0,00	0,00
0,56	0,30		

ведет к снижению сорбции неэлектролитов. Второе соображение преобладает над первым для левой части кривых.

Следует напомнить, что значения C_0 на рис. 46 были вычислены по данным вымывания. Так как в слегка набухших смолах равновесие устанавливается медленно, значения C_0 на рисунках могут быть ошибочны в случае смол, обладающих слишком низкой обменной емкостью.

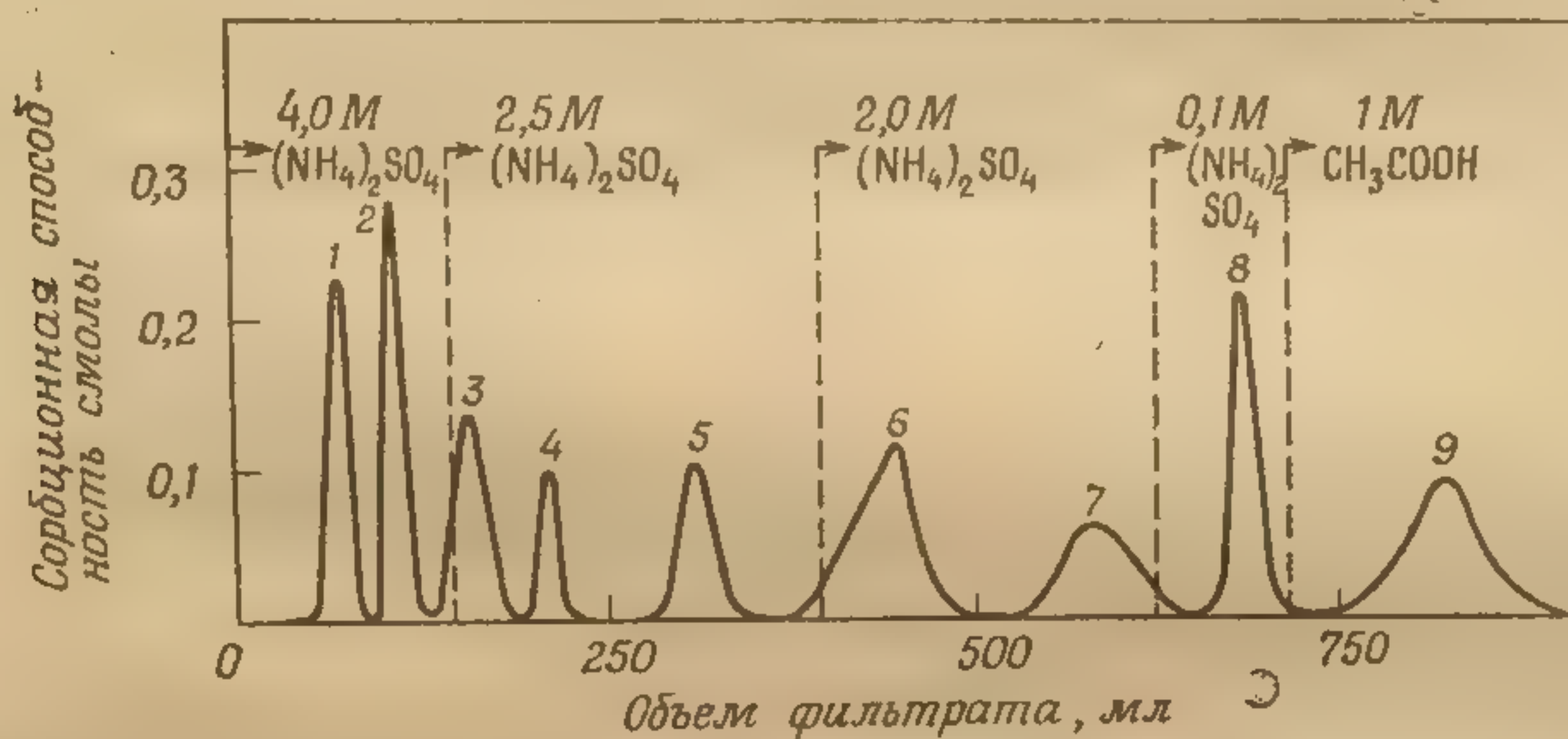
Как и следовало ожидать, k в уравнении (91) не зависит от емкости ионообменных смол.

На основании данных рис. 46 можно сделать вывод, что сульфированный полистирол с емкостью около 3,0 мг-экв/г лучше всего подходит для разделения трех кетонов и, вероятно, для других смесей сильно гидрофобных неэлектролитов. Однако в действительности это не так. Скорость приближения к равновесному состоянию с понижением обменной емкости уменьшается настолько резко, что сульфированные смолы, емкость которых намного меньше 4 мг-экв/г, не дают удовлетворительного разделения.

В.11. Применение высаливающей элюентной хроматографии

На рис. 47 показаны кривые разделения девяти спиртов [7] при ступенчатом снижении концентрации промывного раствора. Такое же разделение было проведено для простых эфиров [11], карбонильных соединений [12] и сложных эфиров [18].

Слабые электролиты можно разделить методом высаливающей хроматографии. В случае слабых оснований основность про-



Р и с. 47. Разделение спиртов методом высаливающей хроматографии. Колонка размером 32,0 см × 2,28 см² с дауэксом 1-X8 (200—400 меш).

Скорость течения раствора 0,6 см/мин.

Последовательность пиков: 1 — глицерин; 2 — метанол; 3 — пропандиол-1,2; 4 — этанол; 5 — пропанол-2; 6 — диметилэтанол-1,1; 7 — бутанол-2; 8 — бутанол-1; 9 — пентанол-1.

мывного раствора должна быть такой, чтобы подавлять реакцию ионизации оснований в исследуемом образце. Применяя колонку с дауэксом 50-X4 при вымывании третичным фосфатом калия, удалось почти количественно разделить одиннадцать аминов [13]. В случае слабых кислот для подавления ионизации применяют кислый промывной раствор. Органические кислоты фосфора разделяли на катионообменной смоле при вымывании смесью хлористого лития и соляной кислоты [15, 19]. Малеиновую и фумаровую кислоты [20] удалось разделить на слабокислотной катионообменной смоле амберлит CG-50 посредством вымывания 4 М раствором хлористого кальция, подкисленного до pH 1,5. Так как значения pK_1 этих кислот соответственно равны 1,8 и 3,0, они большей частью не ионизованы. При более высоких значениях pH эти кислоты ионизованы в большей степени и частично выделялись из смолы согласно принципу доннановского равновесия; следовательно, их значения S уменьшаются с увеличением pH.

Методом высаливающей хроматографии можно разделить даже электролиты, которые обычно считаются сильными. В качестве

примера можно указать на разделение β -нафтол-8-сульфокислоты и ее β -6-изомера [21] на колонке длиной 27 см, заполненной амберлитом CG-50, при вымывании 5 М хлористым натрием при pH 2,70; на разделение α -нафтол-2-сульфокислоты и ее α -4-изомера [22] с помощью колонки длиной 24 см с амберлитом CG-50 и вымыванием 5 М хлористым натрием при pH 2,8 и на разделение нафталин-1,5-дисульфокислоты и ее 1,6-изомера [23] на колонке длиной 22 см с той же смолой и вымыванием 2 М хлористым кальцием при pH 2,0. По-видимому, смола сорбирует сульфокислоты в виде ионных пар (или триплетов в случае дисульфокислот). Кейли с сотр. [24] разделили толуол-1-сульфонат и 2,4-диметилбензолсульфонат при вымывании 3,5 М сульфатом аммония через дауэкс 50-X2 в течение 4 ч. Они также разделили додецилбензолсульфонат и смесь моно- и диметилбензолсульфонатов, используя 1,0 М сульфат аммония для вымывания моно- и диметилпроизводных и воду для отделения соединения с длинной цепью.

Белки удалось фракционировать методом высаливающей хроматографии на сефадексе G-50 в качестве неподвижной фазы. Сефадекс представляет собой поперечносшитый декстран с ионными группами. Сарджент и Грэхэм [25] вымывали плазму человеческой крови через 14-сантиметровую колонку с сульфатом натрия, забуференным при pH 5,5. После прохождения 300 мл 1,50 М промывного раствора постепенно понижали его концентрацию, так что при $U=1250$ она стала 0,64 М. На выходной кривой получилось шесть пиков. Первый относился к альбуминам, следующие три к различным компонентам α -глобулинов, а последние два к другим глобулинам.

Г. ЭЛЮЕНТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ СО СМЕШАННЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Г.1. Элюентная растворяющая хроматография

Многие органические неэлектролиты, как, например, высшие гомологи пентанола, не разделяются при обычном вымывании водой. Это объясняется их слишком низкой растворимостью, что не позволяет отобрать пробу для разделения, или настолько высокими коэффициентами распределения, что на вымывание их с колонки затрачивается очень много времени. Добавление соли к промывному раствору, конечно, ухудшает разделение вследствие уменьшения растворимости и увеличения значений S . И наоборот, добавление к промывному раствору органического растворителя, например ацетона, этилового спирта или уксусной кислоты, повышает растворимость и снижает коэффициенты распределения, и, таким образом, хроматографическое разделение

Рис. 48. Кривые $\log S$ от концентрации кислоты для нормальных пептидов на дауэкс 50-X2: 1 — амиловый; 2 — гептиловый; 3 — нонил-

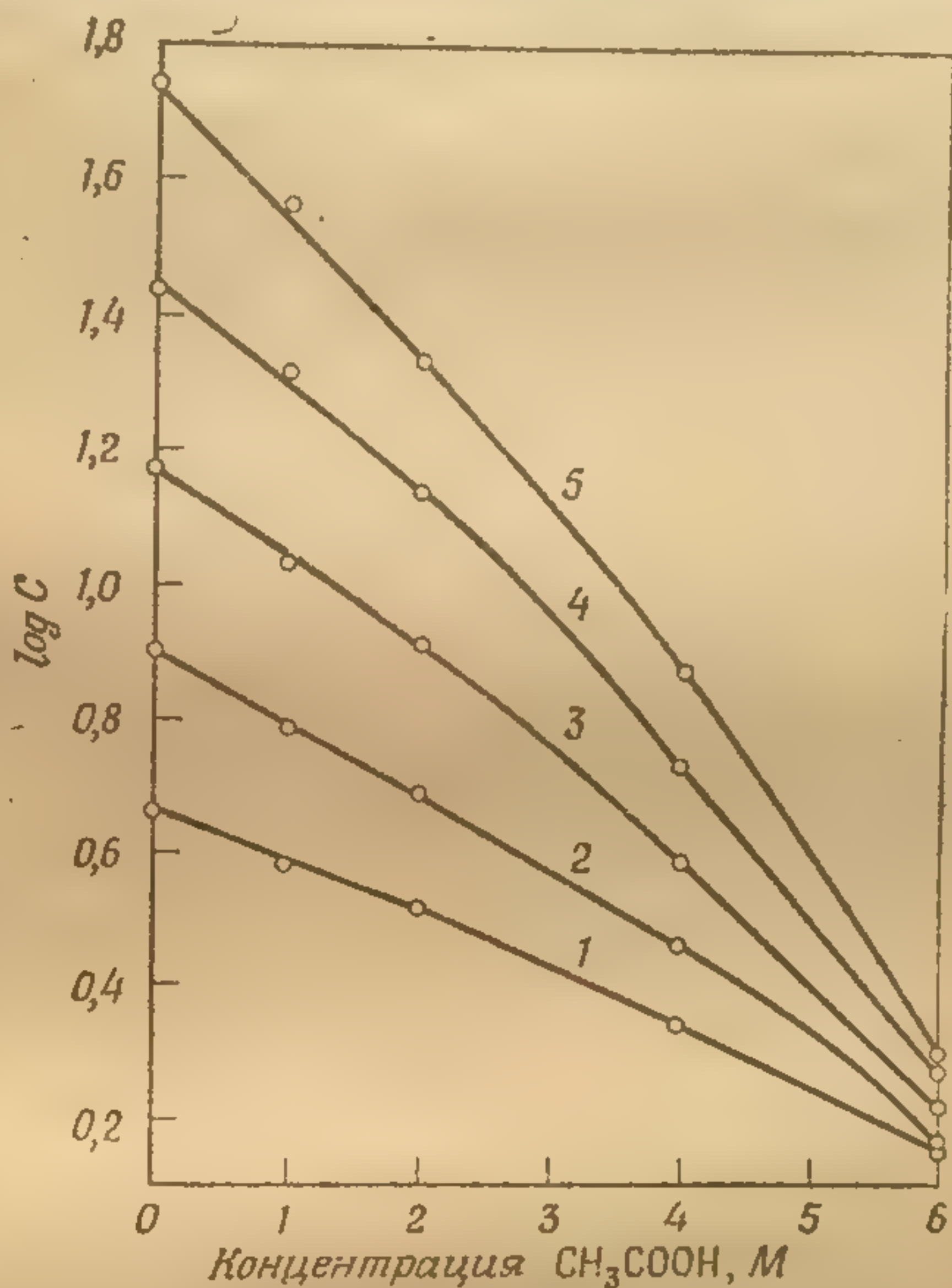
не окисляя уксусной кислотой. В качестве обменываемых ионов обычно используют гидролиз, то во ионизации. Для измельчения молекулами смо-

становится возможным. Этот метод разделения назван растворяющей хроматографией.

Как и при всех видах разделения, здесь надо подобрать такой промывной раствор, который не мешал бы дальнейшему анализу фракций фильтрата. Ароматические соединения чаще всего определяют методом спектрофотометрии в УФ-области, и в таком случае можно использовать самые различные растворители. Альдегиды и кетоны можно определять путем измерения изменений рН вследствие образования соляной кислоты при добавлении хлоргидрата гидроксиламина [12, 26], и поэтому их можно вымывать водными метанолом и этанолом. Если правильно выбраны условия для обработки фильтрата хромовой и серной кислотами, то можно окислять альдегиды, кетоны, спирты и простые эфиры,

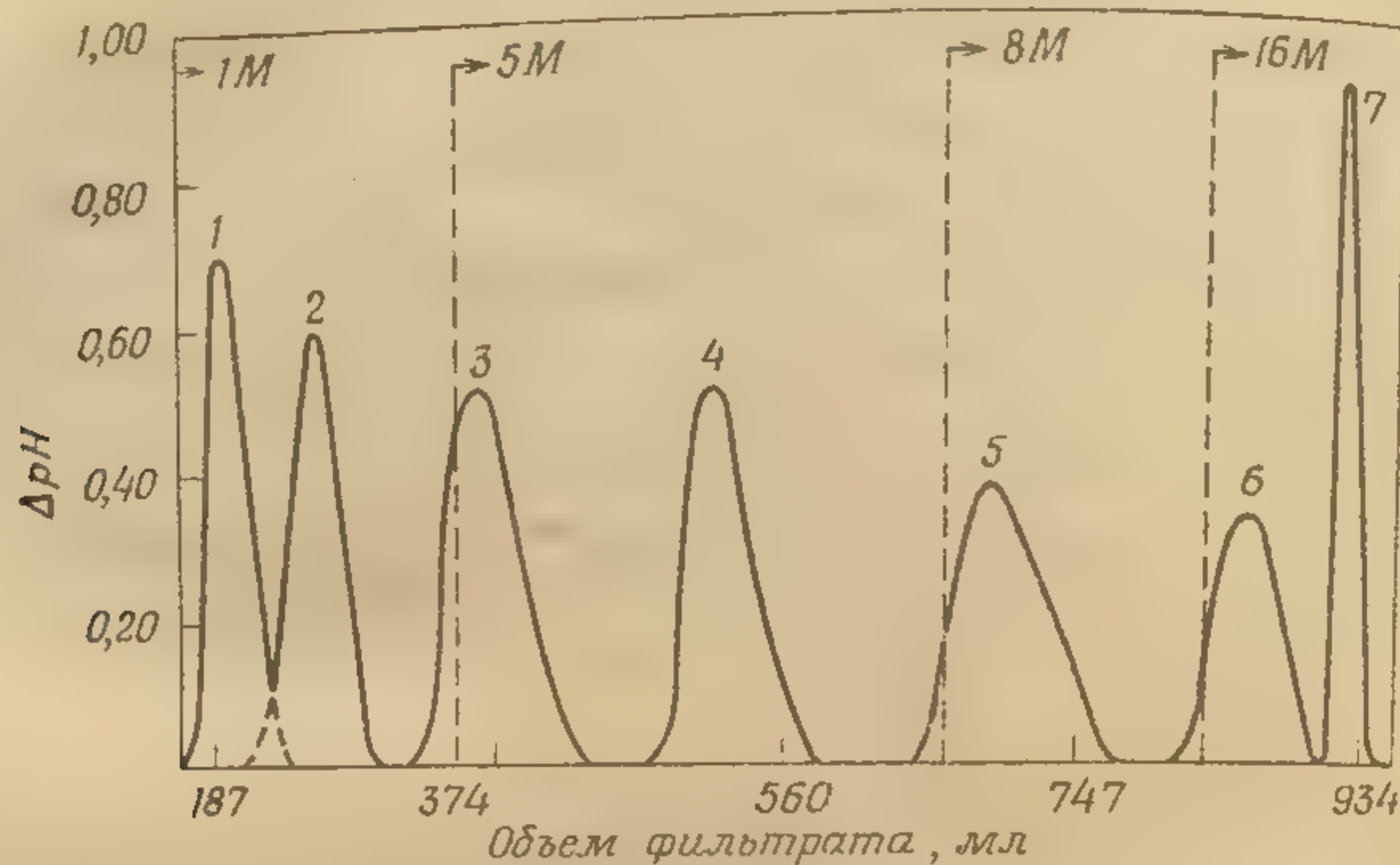
Р и с. 48. Кривые зависимости $\log C$ от концентрации уксусной кислоты для некоторых нормальных первичных спиртов на дауэксе 50-X8.

1 — амиловый; 2 — гексиловый;
3 — гептиловый; 4 — октиловый;
5 — нониловый.



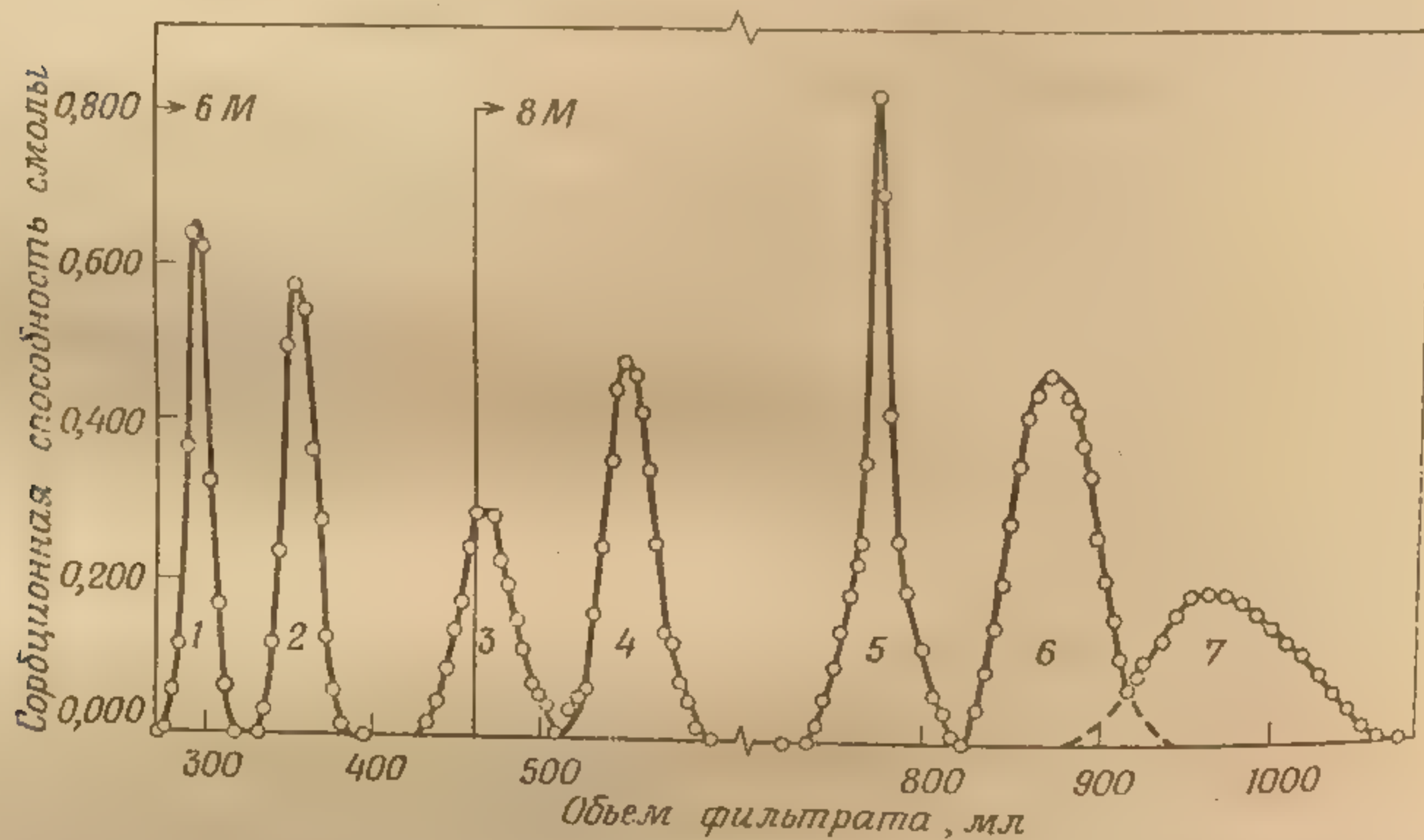
не окисляя уксусной кислоты [27], а, значит, уксусная кислота может служить в качестве реагента, повышающего растворимость при вымывании любого из указанных соединений.

В качестве неподвижных фаз рекомендуется применять сильно-нокислотные или сильноосновные смолы. В большинстве случаев обмениваемый ион смолы не имеет значения. Катионообменники обычно используются в H^+ -форме, но при вымывании сложных эфиров нужно брать Na^+ -форму, потому что H^+ -форма катализирует их гидролиз. Если промывной раствор содержит уксусную кислоту, то во избежание ионного обмена смола должна быть или в H^+ - или в ацетатной форме. Желательно, чтобы смола была измельчена. Для достаточно низкомолекулярных соединений лучше использовать смолы с 8% ДВБ, а для соединений с большими молекулами смолы с 4% ДВБ.



Р и с. 49. Разделение семи кетонов методом растворяющей хроматографии на колонке размером 54,5 см × 2,28 см² с дауэксом 50-X8 (200—400 меш) в Н⁺-форме. Скорость течения СН₃ОН 0,4 см/мин.

1 — метилизобутилкетон; 2 — гексанон-2; 3 — гептанон-2; 4 — октанон-2; 5 — нонанон-2; 6 — деканон-2; 7 — ундеканон-2.



Р и с. 50. Разделение ароматических углеводородов методом растворяющей хроматографии на колонке размером 60 см × 2,28 см² с дауэксом 1-X4 (200—400 меш). Вымывание водным раствором уксусной кислоты со скоростью течения 0,4 см/мин.

1 — бензол; 2 — толуол; 3 — м-ксилол; 4 — мезитилен; 5 — нафталин; 6 — β-метилнафталин; 7 — 1,4-диметилнафталин.

На рис. 48 показаны кривые зависимости $\log C$ от концентрации уксусной кислоты в промывном растворе для первичных спиртов с прямой цепью, начиная от амилового и кончая нониловым

спиртом, при н
са 50-X8. Крив
раствора для
ческих раство
дующем: 1) 3
рации органи
так как раство
нием концент
висимости им
их длине. Пр
удивления. 3)
по мере увели
в промывном

К раствору
и (52) теории

На рис. 49
растворяющей хро
рН при доба
элюата. Это у
в фракции.

водный метан
лась, как это
(рис. 50) фено
вые кислоты

Г.И.
неэлектр

Действие
ацетона, на д
единения, на
ствия того ж
соединением,
мость увелич
новная или
равновесии с
ция спирта в
творе. Это по
циенты расп
иметь более
стой воде, ч
значений U^*

Самуэльс
ров (в каждо
вымывания ч
спиртом

спиртом, при использовании в качестве неподвижной фазы дауэкса 50-X8. Кривые зависимости $\log C$ от концентрации промывного раствора для других мигрирующих соединений, смол и органических растворителей обычно подобны кривым на рис. 48 ■ следующим: 1) Значения $\log C$ уменьшаются с увеличением концентрации органического растворителя. Этого следовало ожидать, так как растворимость соединений образца возрастает с увеличением концентрации органического растворителя. 2) Кривые зависимости имеют линейный характер только в одной части по их длине. При современном состоянии теории это не вызывает удивления. 3) Кривые зависимости имеют тенденцию к сближению по мере увеличения концентрации органического растворителя в промывном растворе.

К растворяющей хроматографии применимы уравнения (30) и (52) теории тарелок через посредство уравнения (69).

На рис. 49 показано разделение семи кетонов методом растворяющей хроматографии [28]. На ординате отложено уменьшение рН при добавлении хлоргидрата гидроксиламина к фракции элюата. Это уменьшение рН пропорционально количеству кетона в фракции. В качестве промывного раствора использовали водный метанол, концентрация которого ступенчато увеличивалась, как это показано на рисунке. Этим же методом разделяли (рис. 50) фенолы [27], спирты [27], простые эфиры [29], карбоновые кислоты [29] и ароматические углеводороды [29].

Г.II. Вымывание сильно гидрофильных неэлектролитов смешанными растворителями

Действие органического растворителя, например этанола или ацетона, на двухфазную смесь из воды и сильно гидрофобного соединения, например бутанола-1, совершенно отличается от действия того же растворителя на смесь воды с сильно гидрофильным соединением, например сахарозой. В первом случае растворимость увеличивается, а во втором уменьшается. Если сильноосновная или сильнокислотная ионообменная смола находится в равновесии со смесью из этилового спирта и воды, то концентрация спирта в растворе внутри смолы ниже, чем во внешнем растворе. Это показано в табл. 35 [30]. Отсюда следует, что коэффициенты распределения сильно гидрофильных соединений должны иметь более высокие значения в смесях этанол — вода, чем в чистой воде, что и показано в табл. 36. Значения C вычисляли из значений U^* [31], предположив, что $V = 0,400 V_b$.

Самуэльсон и Свенсон [31] разделили несколько смесей сахаров (в каждом образце содержалось не более пяти сахаров) путем вымывания через колонку с дауэксом 1-X8 в SO_4^{2-} -форме водно-спиртовым раствором с концентрацией 65—74% (по весу). Труд-

Таблица 35

Распределение этилового спирта между дауэксом-50
в Na^+ -форме и внешним водным раствором

Концентрация этилового спирта, мол. %		Сорбция воды и спирта смолой, ммоль/мг-экв	
внешний рас- твор	внутренний раствор	вода	этиловый спирт
0,00	0,00	10,86	0,00
1,52	1,10	10,33	0,12
33,3	12,3	6,40	0,90
55,7	17,4	4,40	0,92
73,0	25,9	2,63	0,92
84,1	38,4	1,58	0,99

Таблица 36

Значения $\log C$ для некоторых сахаров
при различном содержании этилового спирта в воде
при вымывании с дауэкса 1-X8 в SO_4^{2-} -форме

Концентрация этилового спирта, вес. %	65	70	72	74	82
Ксилоза					1,107
Глюкоза	0,991	1,134	1,233	1,288	1,754
Целлобиоза		1,270		1,474	
Лактоза			1,387	1,450	2,057
Мальтоза				1,450	
Сахароза			1,358	1,438	
Мелизитоза					1,600
Рафиноза	1,212				1,816
Стахиоза	1,462				
Вербаскоза	1,697				

ность разделения состояла в том, что сахара очень медленно диффундируют внутрь смолы. Этот вопрос был разрешен путем отмучивания смолы по размерам частиц и использования фракции в 45—75 мкм. Вымывание водно-спиртовыми растворами применялось для разделения также и других смесей сахаров [32].

Г. III. Вымывание разбавленными буферными растворами в неводных или смешанных растворителях

Так же как при замене чистой воды на разбавленный водный буферный раствор улучшается разделение слабых электролитов, точно так же разделение менее растворимых слабых электролитов

можно улучшить при использовании забуференного смешанного растворителя. Секи [5] приготавливал буферный 0,10 М водный раствор цитрата натрия с рН 4,00 и добавлял 25 мл бензилового спирта к 1 л буфера. Эту смесь он использовал для вымывания при разделении шести нитрофенолов на колонке длиной 64 см, заполненной амберлитом IR-112. В табл. 37 перечислены эти нитрофенолы в порядке их выхода из колонки и значения их pK_a в водном растворе.

Таблица 37

**Вымывание нитрофенолов
буферными смешанными растворителями**

Соединение	Порядок выхода	pK_a
Пикриновая кислота	1	0,29
2,6-Динитрофенол	2	3,71
2,4-Динитрофенол	3	4,11
o-Нитрофенол	4	7,23
m-Нитрофенол	5	8,40
p-Нитрофенол	6	7,15

При рН буферного раствора пикриновая кислота почти полностью ионизована, поэтому она отделяется от смолы благодаря доннановским силам и выходит первой. Оба динитрофенола частично ионизуются в промывном растворе, и один из них с меньшим значением pK_a опережает другой. Три мононитрофенола незначительно ионизуются в этом буфере и порядок выхода их из колонки зависит от относительных вандерваальсовых сил притяжения к смоле, а не от их константы ионизации.

**Г.IV. Высаливающая элюентная хроматография
с применением смешанных растворителей**

Шерма с сотр. [33] изучал влияние промывных растворов, в состав которых входят органический растворитель и сильный электролит, на хроматографическое поведение нерастворимых в воде спиртов и кетонов. При использовании сульфата магния в качестве высаливающего агента в 8 М растворе метанола линейная зависимость $\log C$ от концентрации соли наблюдалась для разделения гексанона-2, гептанона-2 и октанона-2 на колонке с дауэксом 50-X8. Линейная зависимость была получена также для вымывания гексанола-1, гептанола-2 и октанола-2 с дауэкса 1-X8 растворами ацетата натрия в 7 М уксусной кислоте. Однако многие другие комбинации растворителя, соли, смолы и разделяемых веществ не дали для $\log C$ линейной зависимости

от концентрации соли. Авторы пришли к выводу, что вымывание смесью органического растворителя с водой в отсутствие соли (растворяющая хроматография) дает лучшее разделение кетонов и спиртов, чем вымывание растворами соли в смешанных растворителях.

С другой стороны, Халмекоски и Ханникайнен [34] исследовали вымывание фенацетина и родственных ему соединений через колонку с дауэксом 50-X8 при помощи растворов третичного фосфата калия в 4 М метаноле. Они нашли, что зависимость $\log C$ от концентрации соли имеет линейный характер и рекомендовали этот метод для отделения фенацетина от ацетанилида.

Д. СРАВНЕНИЕ С ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

Кроме раздела, в котором шла речь о хроматографии с исключением ионов, в этой главе рассматривалось разделение органических соединений посредством вымывания различными растворителями. Так как газо-жидкостная хроматография используется главным образом для разделения органических соединений, целесообразно сравнить газо-жидкостную хроматографию с некоторыми методами, описанными в этой главе. Последующее обсуждение касается как разделения органических соединений при помощи ионообменной хроматографии, так и методов, рассмотренных в этой главе.

Д.1. Преимущества газо-жидкостной хроматографии

Наиболее важным преимуществом газо-жидкостной хроматографии перед колоночной хроматографией на смолах является значительная экономия времени. Если аппарат установлен, то время, требуемое для разделения методом газо-жидкостной хроматографии, измеряется минутами, тогда как время, необходимое для разделения на ионообменной колонке, исчисляется часами, днями и даже неделями. Например, для разделения сахарной, малеиновой, винной и лимонной кислот (гл. 8, разд. Б.II.a) требуется около 7 ч; на вымывание девяти спиртов (рис. 47) уходит 10 ч, а разделение семи кетонов (рис. 49) отнимает 17 ч. С другой стороны, на автоматизированное хроматографическое разделение на ионообменных смолах расходуется немного больше времени, чем на газо-жидкостную хроматографию.

Другое важное преимущество газо-жидкостной хроматографии — возможность разделения большего числа компонентов с более гидрофобными свойствами. Вымывание водой или водными растворами солей обычно ограничено растворимыми в воде соединениями. При использовании смесей органического растворителя с водой как промывного раствора в растворяющей хроматографии

и подобных методах применение колонок со смолами распространяется на несколько большее число более гидрофобных соединений. Однако тот факт, что кривые зависимости $\log C$ от концентрации органического растворителя сходятся при высоких концентрациях (разд. Г.І), ограничивает применимость растворяющей хроматографии. Например, для растворения спиртов выше n -амилового потребовалась бы 6 M уксусная кислота; но в этом растворителе значения C для спиртов различаются так незначительно (рис. 48), что разделение их становится невозможным.

В общем преимущества газо-жидкостной хроматографии настолько значительны, что вымывание может конкурировать только в особых условиях, когда колонки со смолой представляют определенные преимущества.

Д.ІІ. Преимущества хроматографии на ионообменных смолах

Наиболее важное преимущество этого метода заключается, очевидно, в возможности использования его для разделения нелетучих соединений. В качестве примера соединений, разделенных на колонках со смолами, можно указать на аминокислоты (гл. 8, разд. Б.І.б), органические кислоты фосфора (разд. В.ІІ этой главы), сульфокислоты (см. там же) и сахара (разд. Г.ІІ этой главы). Сторонники газо-жидкостной хроматографии могут доказывать, что все эти кислоты можно разделить методом газовой хроматографии после превращения их в летучие сложные эфиры. Однако необходимость проведения дополнительной стадии анализа лишает газовую хроматографию ее наиболее ценного качества — экономии времени. Кроме того, для количественного анализа каждая кислота должна полностью превратиться в ее сложный эфир или же процент превращения должен быть постоянным и точно известным. Более того, соединения, которые в обычных условиях улетучиваются и конденсируются без разложения, в газовой хроматографии могут разлагаться или вступать в реакции под каталитическим влиянием нагретого сорбента.

Во многих случаях образцы, получаемые в виде разбавленных растворов в воде или в водорастворимых органических растворителях, перед получением удовлетворительной газовой хроматограммы приходится подвергать обработке для удаления большого количества растворителя. В то же время для вымывания через колонку со смолой эти образцы не требуют подготовки или нуждаются в очень небольшой подготовке.

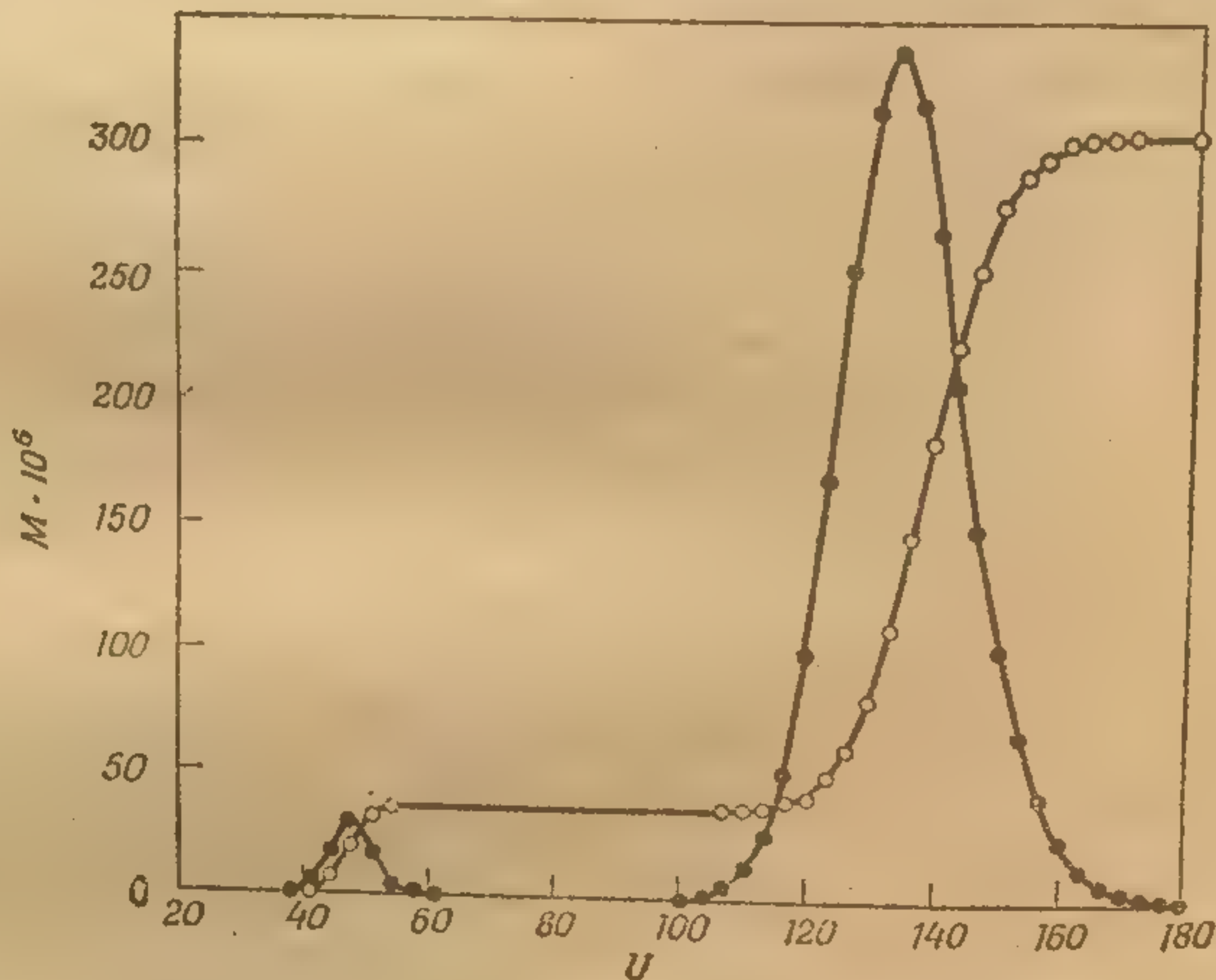
Несмотря на то что еще не проведено тщательного исследования точности, получаемой обоими хроматографическими методами, вполне возможно, что использование колонок с ионообменными смолами даст в этом отношении некоторое преимущество.

Прибор для хроматографии на ионообменных смолах стоит дешевле. Если нужно провести большое число повторяющихся разделений, стоимость хроматографа для газо-жидкостной хроматографии быстро окупится благодаря экономии человеко-часов. Однако для эпизодических разделений более выгодно затратить дополнительное время на жидкостную хроматографию на смолах.

Для препаративных целей во многих случаях предпочтительнее использовать колонки со смолой, а не газохроматографические колонки. В обоих методах максимально определяемое количество образца и, следовательно, количество каждого компонента образца пропорционально площади поперечного сечения колонки. Для любого данного диаметра колонки в жидкостной хроматографии на смолах можно брать бóльшую навеску, чем в газо-жидкостной хроматографии. Если желательно собрать только первый компонент образца, фронтальную хроматографию предпочитают элюентной независимо от вида подвижной и неподвижной фаз.

Е. ФРОНТАЛЬНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НА СМОЛАХ

Фронтальный метод можно применить к любому виду хроматографии, рассматриваемому в этой главе. На рис. 51 показаны



Р и с. 51. Кривая элюентного хроматографирования (черные кружки) для $8,25 \cdot 10^{-4}$ М ацетофенона и $2,42 \cdot 10^{-5}$ М β -настола; кривая фронтального хроматографирования (белые кружки) для $3,80 \cdot 10^{-5}$ М ацетофенона и $2,80 \cdot 10^{-4}$ М β -нафтола.

Условия хроматографирования: растворитель — 30%-ный (по объему) или 95%-ный раствор спирта в воде; размеры колонки 6,25 см \times 3,9 см² с дауэксом 50-X4 в H⁺-форме (200—400 меш); $V = 9,0$ мл; скорость течения 0,18 см/мин.

выходные кривые элюентного и фронтального хроматографирования ацетофенона и β -нафтола с использованием водного раствора этилового спирта в качестве промывного раствора и соответственно растворителя. Фронтальная выходная кривая является интегральной выходной кривой вымывания, т. е. тангенс угла наклона фронтальной выходной кривой пропорционален ординате выходной кривой вымывания. Коэффициент пропорциональности различен для каждого из растворенных веществ, так как соотношение их количеств при вымывании отличается от соотношения концентраций в растворе, используемом во фронтальном методе. Ордината фронтальной кривой является суммой концентраций обоих растворенных веществ, т. е. кривая для β -нафтола начинается от плато на кривой для ацетофенона.

Уитон и Бауман [1a] нашли, что фронтальная выходная кривая в методе исключения иона является интегральной выходной кривой вымывания, потому что они отождествляли фронтальную «ступеньку» с пиком выходной кривой вымывания. В газо-жидкостной хроматографии также наблюдалась интегральная зависимость [35—37].

Для фронтальной выходной кривой в растворяющей хроматографии [38] выведено следующее уравнение:

$$Y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{U=0}^{U=U} \exp \frac{-t^2}{2} dt, \quad (93)$$

$$t = \frac{U - U^*}{U^*} \sqrt{\frac{p(1+C)}{C}}, \quad (94)$$

где U — объем фильтрата, U^* — значение U при $Y = 1/2$, а Y — концентрация компонента образца в фильтрате, отнесенная к концентрации на плато. Остальные обозначения имеют обычный смысл. В многокомпонентной смеси концентрация каждого растворенного вещества после первого измеряется от плато предыдущего растворенного вещества. При использовании этих уравнений нет необходимости проводить интегрирование, потому что значения интеграла можно взять из таблиц вероятности [39], превратив желаемое значение U в соответствующее значение t при помощи уравнения (94). Когда $U = 0$,

$$t = -\sqrt{\frac{p(1+C)}{C}} \simeq -\infty.$$

Это приближение справедливо в пределах точности данных в таблицах вероятности. Большинство таблиц вероятности дают площадь под гауссовой кривой в пределах от $t = 0$ до $t = t$. Чтобы найти площадь от $t = -\infty$ до $t = t$ с помощью этих таблиц, к указанному в таблице значению прибавляют 0,5000.

Величину U^* легко находят из фронтальной выходной кривой. Тогда по уравнению (30) можно вычислить C . Величину p вычисляют путем отсчета значений U , соответствующих любому выбранному значению Y . По таблицам вероятности находят соответствующее значение t . Наконец, значения t и U подставляют в уравнение (94), чтобы найти p . Фактически целесообразно выбрать два значения для Y , до и после точки перегиба ступеньки, и вычислить соответствующие значения p . Последние совпадут, если кривая полностью следует уравнению (93). Для Y рекомендуются значения 0,100 и 0,900, так как наклон фронтальной кривой в этих точках умерен, что позволяет точно читать кривую. Соответствующие значения для t составляют $-1,282$ и $+1,282$.

Справедливость уравнений (93) и (94) была проверена экспериментально [38]. Для этого вымывали ацетофенон, β -нафтол и нитробензол отдельно и в виде двухкомпонентных смесей из колонки ($6,25 \text{ см} \times 3,80 \text{ см}^2$), заполненной дауэксом 50-Х4 в H^+ -форме с частицами 200—400 меш, раствором 300 мл 95%-ного этилового спирта в 700 мл воды (скорость течения раствора 0,18—0,70 см/мин). По полученной выходной кривой вычислили p и C . Затем были проведены четырнадцать фронтальных опытов с теми же соединениями, взятыми по одному или по два, на одной и той же колонке и при одной и той же скорости течения; промывной раствор при вымывании служил растворителем для фронтальных опытов. Снова вычислялись значения C и p .

При достаточно малой скорости течения раствора фронтальный и элюентный методы дают те же значения для C и P в пределах ошибок опыта. С увеличением скорости течения значения P уменьшаются и совпадают в обоих методах. Значения C с увеличением скорости течения также уменьшаются, но в случае элюентного метода значительно быстрее. Эти данные приведены в табл. 38.

Таблица 38

Сравнение параметров элюентной и фронтальной хроматографии

Растворенное вещество	Скорость течения, см/мин	Значения C		Значения P	
		элюентная	фронтальная	элюентная	фронтальная
Ацетофенон	0,18	5,69	5,54	29	32
Ацетофенон	0,70	5,08	5,28	13	12
Нитробензол	0,18	8,05	7,96	42	38
β -Нафтол	0,18	17,7	18,0	30	32
β -Нафтол	0,70	15,2	16,6	10	10

В условиях, указанных в табл. 38, параметры любого растворимого вещества не изменялись в присутствии других веществ. Например, показанные в таблице коэффициенты распределения β -нафтола во фронтальной хроматографии при скорости 0,18 см/мин являются средними из четырех определений: 18,3 для одного нафтола, 18,3 для случая, когда в растворе находится еще ацетофенон, и 17,9 и 17,6 в присутствии нитробензола. Концентрации растворов, использованных во фронтальной хроматографии, не превышали $4 \cdot 10^{-3}$ М. Такие низкие концентрации были выбраны для удобства проведения спектрофотометрического анализа фракций фильтрата. Вероятно, концентрации можно увеличить в десять раз без изменения параметров растворенного вещества из-за присутствия других веществ.

Теоретически концентрация на плато фронтальной кривой должна равняться концентрации раствора, подаваемого на колонку. Например, ординаты плато на рис. 51 должны быть 38 и 318. Фактически они равны 36 и 306. Аналогично для большинства фронтальных кривых, приведенных в табл. 38, высота плато немного меньше, чем концентрация подаваемого на колонку раствора. Этому явлению еще нельзя дать удовлетворительного объяснения. Возможно, что оно объясняется присутствием в каждом из трех растворенных веществ небольших количеств очень сильно сорбирующихся примесей. Так как Y в уравнении (93) есть часть высоты плато (а не концентрации вводимого раствора), то, что значения точек на кривой не достигают концентрации исходного раствора, не вносит ошибки в вычисление значений S и p .

Когда на рис. 51 образуется второе плато, вся смола находится в равновесии с введенным раствором. Если теперь пропустить через колонку чистый растворитель (водный этиловый спирт), то ацетофенон будет продвигаться к выходу с колонки быстрее нафтола вследствие меньшего значения коэффициента распределения.

После выхода с колонки ацетофенона кривая имеет плато при ординате $306 - 36 = 270$. В этом случае в фильтрате содержится только β -нафтол. И наконец, после выхода β -нафтола ордината на графике снижается до нуля.

Поскольку обобщенные в табл. 38 опыты были проведены с водным этиловым спиртом в качестве растворителя, их правильно классифицировали как растворяющую хроматографию. Однако уравнения (93) и (94) можно было бы с таким же успехом применить к фронтальной хроматографии с водой или водным раствором соли в качестве растворителя, т. е. к фронтальной высаливающей хроматографии.

До настоящего времени фронтальное разделение неэлектролитов на ионообменных смолах в качестве неподвижной фазы

почти не нашло применения. Напротив, фронтальную растворяющую хроматографию уже использовали для разделения диастереоизомерных сложных эфиров [40].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Simpson D. W., Wheaton R. M., Chem. Eng. Progr., 50, 45 (1954).
- 1a. Wheaton R. M., Bauman W. C., Ind. Eng. Chem., 45, 228 (1953).
2. Yoshimo T., Matsushita M., Sugihara M., Kagaku to Kogyo, 34, 164 (1960); Chem. Abstr., 55, 11029b (1961).
3. Wheaton R. M., Bauman W. C., Ann. N.Y. Acad. Sci., 57, 159 (1953).
4. Maehr H., Schaffner C. P., Anal. Chem., 36, 105 (1964).
5. Seki T., J. Chromatog., 4, 6 (1960).
6. Bower V. E., Bates R. G., Equilibrium constants of proton-transfer reactions in water, in Meites L., Handbook of Analytical Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1963, p. 1—20.
7. Sargent R., Rieman W., J. Phys. Chem., 61, 354 (1957).
8. Setschenow J., Z. physik. Chem., 4, 117 (1889).
9. Rieman W., Sargent R., Ion exchange, in Berl W. G., Physical Methods in Chemical Analysis, Academic Press, New York, 1961, vol. 4, p. 138.
10. Breyer A., Rieman W., Talanta, 4, 67 (1960).
11. Sargent R., Rieman W., Anal. Chim. Acta, 18, 197 (1958).
12. Breyer A., Rieman W., Anal. Chim. Acta, 18, 204 (1958).
13. Sargent R., Rieman W., Anal. Chim. Acta, 17, 408 (1957).
14. Sargent R., Rieman W., Anal. Chim. Acta, 14, 381 (1956).
15. Varon A., Jakob F., Park K. C., Ciric J., Rieman W., Talanta, 9, 573 (1962).
16. Manalo G. D., Breyer A., Sherma J., Rieman W., J. Phys. Chem., 63, 1511 (1959).
17. Rieman W., unpublished work.
18. Sherma J., Chemist-Analyst, 52, 114 (1963).
19. Lew R. B., Gard H., Jakob F., Talanta, 10, 911 (1963).
20. Funasaka W., Kojima T., Fujimara K., Bunseki Kakagu, 13, 42 (1964); Chem. Abstr., 60, 8646c (1964).
21. Funasaka W., Kojima T., Fujimara K., Bunseki Kakagu, 10, 374 (1961); Chem. Abstr., 55, 23188b (1961).
22. Funasaka W., Kojima T., Fujimara K., Minami T., Bunseki Kakagu, 12, 446 (1963); Chem. Abstr., 59, 6968g (1963).
23. Funasaka W., Kojima T., Fujimara K., Koshida S., Bunseki Kakagu, 12, 1170 (1963); Chem. Abstr., 60, 4757e (1964).
24. Keily H. J., Garcia A. L., Peterson R. N., Chem. and Eng. News, 42 (March 8, 1963).
25. Sargent R. N., Graham D. L., Anal. Chim. Acta, 30, 101 (1964).
26. Roe H., Mitchell J., Anal. Chem., 23, 1758 (1951).
27. Sherma J., Rieman W., Anal. Chim. Acta, 18, 214 (1958).
28. Sherma J., Rieman W., Anal. Chim. Acta, 19, 134 (1958).
29. Sherma J., Rieman W., Anal. Chim. Acta, 20, 357 (1959).
30. Rückert H., Samuelson O., Acta Chem. Scand., 11, 303 (1957).
31. Samuelson O., Swenson B., Anal. Chim. Acta, 28, 426 (1963).
32. Dahlberg J., Samuelson O., Acta Chem. Scand., 17, 2136 (1963).
33. Sherma J., Locke D., Bassett D., J. Chromatog., 7, 273 (1962).
34. Halmekoski J., Hannikainen H., Suomen Kem., 35B, 221 (1962); Chem. Abstr., 58, 7350a (1963).
35. Boecke J., in Scott R. P. W., Gas Chromatography, Butterworths, London, 1960, p. 88.

36. *Reilley C. N., Hildebrand J. P., Ashley J. W.*, Anal. Chem., **34**, 1198 (1962).
37. *Krige G. J., Pretorius V.*, J. Gas Chromatog., **2**, 115 (1964).
38. *Spitz H. D., Rothbart H. L., Rieman W.*, Talanta, **12**, 395 (1965).
39. *Weast R. C.*, Handbook of Chemistry and Physics, 45th ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, 1964, p. A108.
40. *Leitch R. E., Rothbart H. L., Rieman W.*, Talanta, **15**, 213 (1968);
Spitz H. D., Rothbart H. L., Rieman W., J. Chromatog., **29**, 94 (1967).

Глава 10

ИОНООБМЕННИКИ ОСОБОГО ВИДА

В этой главе рассматриваются ионообменники особого вида — неорганические и жидкостные ионообменники, а также свойства и области применения обычных ионообменников в несколько необычных формах — в виде мембран и для пропитки хроматографической бумаги.

А. ПОРИСТЫЕ СМОЛЫ

Хорошо известно, что обычно применяемые сильнокислотные или сильноосновные ионообменные смолы с небольшим содержанием дивинилбензола значительно набухают в воде или в разбавленных водных растворах. В набухом состоянии эти смолы становятся, как говорят, пористыми. В этом разделе будут рассмотрены смолы различного типа, сохраняющие пористую структуру даже в сухом состоянии.

А. I. Дауэкс 21К

В процессе приготовления этой смолы сначала получают углеводородный сополимер путем реакции между стиролом и небольшим количеством дивинилбензола. Затем слабосшитую смолу в набухом состоянии обрабатывают реагентом Фриделя — Крафта для введения в нее метиленовых мостиков, которые образуют дополнительные поперечные связи. Потом хлорметилируют и обрабатывают триметиламином для введения сильноосновных анионообменных групп $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$. Метиленовые мостики настолько увеличивают жесткость углеводородной сетки, что полученная смола по набухаемости и способности сжиматься, а также по избирательности напоминает смолу дауэкс 1-X8. Однако по проницаемости и скорости установления равновесия она ближе к дауэксу 1-X4. К сожалению, в продаже имеются лишь смолы с размерами зерен больше 50—100 меш.

А. II. Крупносетчатые смолы

А. II. а. Получение крупносетчатых смол

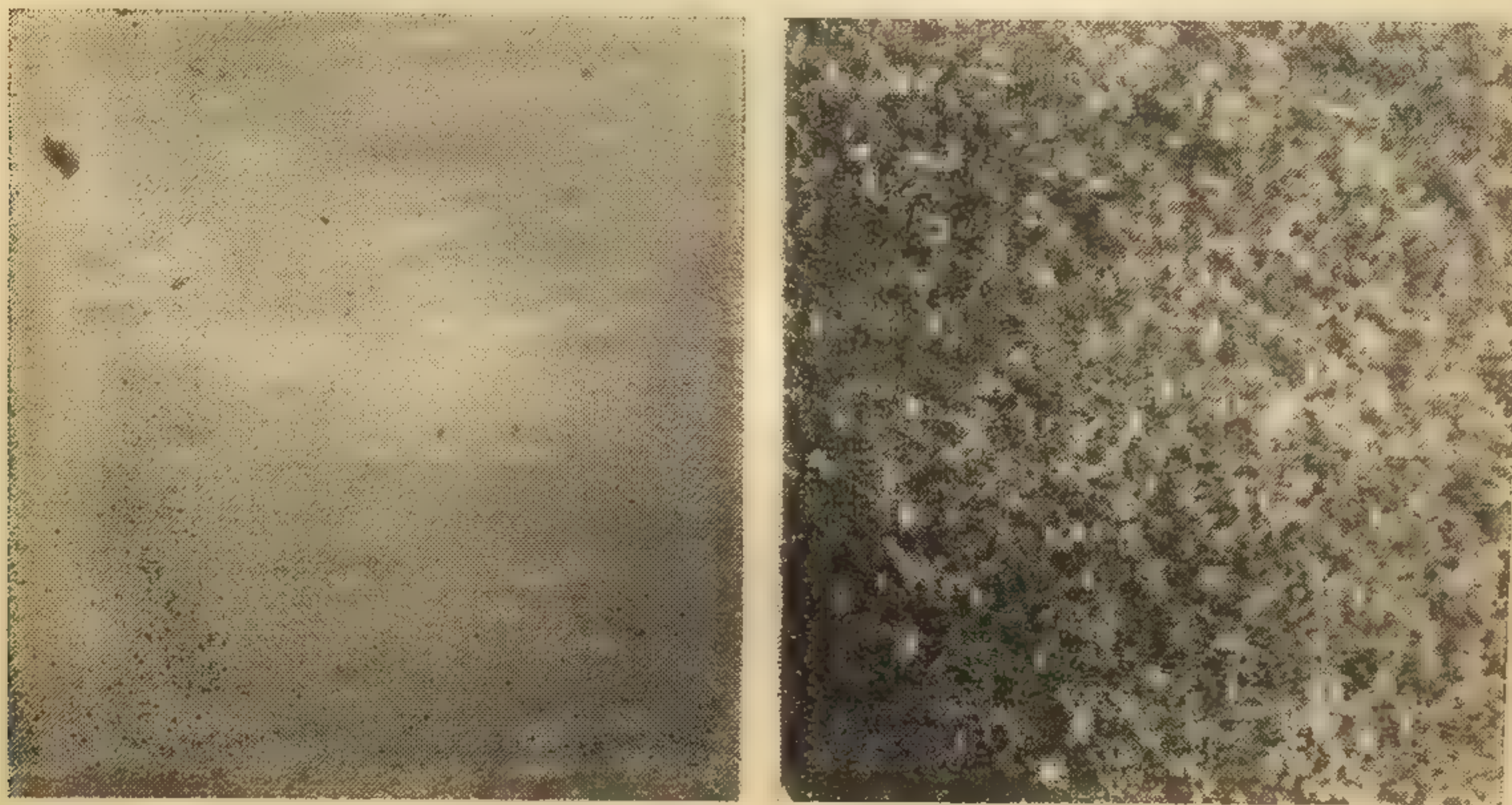
Относительно способа получения этих смол Кунин с сотр. [1] писал: «Способ полимеризации включает суспензионную полимеризацию сополимеров стирола с дивинилбензолом в присутствии

вещества
полимер
многих м
ров по в
шую час
тесняется
углеводо

Р и с. 52. С

сшитых у
степени с
межуточн
в исходно
то получа
разрушает
маются). Т
растворите
тронномик
смолы и яс
Углев
но сульфир
ном с цель
или сильн
чатая ион

вещества, которое хорошо растворяет мономер, но в котором полимер не набухает». Образование сополимера начинается во многих местах капельки. Полимерные сетки растут от этих центров по всем направлениям, пока не соединятся и не займут большую часть объема шарика. Из области, занятой полимером, вытесняется большая часть растворителя. По окончании процесса углеводородный скелет шарика состоит из нескольких сильно-



Р и с. 52. Снимок изображения на электронном микроскопе обычной (слева) и крупносетчатой (справа) смолы.

сшитых участков, соединенных нитями сополимера более низкой степени сшитости. Растворитель (обычно толуол) занимает промежуточные области между центрами и нитями сополимера. Если в исходной смеси было достаточное количество дивинилбензола, то получают довольно жесткую структуру полимера, которая не разрушается после испарения растворителя (т. е. шарики не сжимаются). Тогда макропоры, которые перед этим были заполнены растворителем, заполняются воздухом. На рис. 52 показано электронномикроскопическое строение обычной и крупносетчатой смолы и ясно видно различие между ними [2].

Углеводородный полимер с крупносетчатой структурой можно сульфировать или хлорметилировать, а затем обработать амином с целью введения в него обычных сильноокислотных, слабо- или сильноосновных ионогенных групп. Полученная крупносетчатая ионообменная смола сохраняет пористую структуру исходного углеводородного полимера.

Миллар с сотр. [3] получил сорок пять сополимеров из смесей с различным содержанием дивинилбензола, стирола и толуола, а также восемь смол только из дивинилбензола и стирола. Исследованы свойства этих сополимеров в зависимости от состава исходной смеси. Этот состав выражали в объемных процентах дивинилбензола и смеси мономеров (т. е. дивинилбензола и стирола) и в виде F_M — объемной доли мономеров в общей смеси.

Авторы нашли, что при большом проценте толуола в реакционной смеси (т. е. при низком значении F_M) крупносетчатая смола образуется только при высоком процентном содержании дивинилбензола. Это следует из данных табл. 39. Несмотря на

Таблица 39

Влияние толуола на сорбцию циклогексана
сополимером стирола с дивинилбензолом

Смола	F_M	Содержание ДВБ, %	Сорбция циклогексана, мл/г
A	1,00	7	0,05
B	0,60	7	0,04
C	1,00	27	0,03
D	0,60	27	2,0

то что для получения смолы В использовали 40% толуола, она почти не отличается от смолы А по сорбции циклогексана и другим свойствам. Смола В слегка набухает при сорбции циклогексана и снова сжимается при высушивании. Авторы считают, что эта смола обладает расширяющейся сеткой. С другой стороны, при сравнении со смолами С и D обнаруживаются резкие различия в сорбции циклогексана и в других свойствах. Смола D крупносетчатая.

Таблица 40

Получение и свойства некоторых сульфированных катионообменников

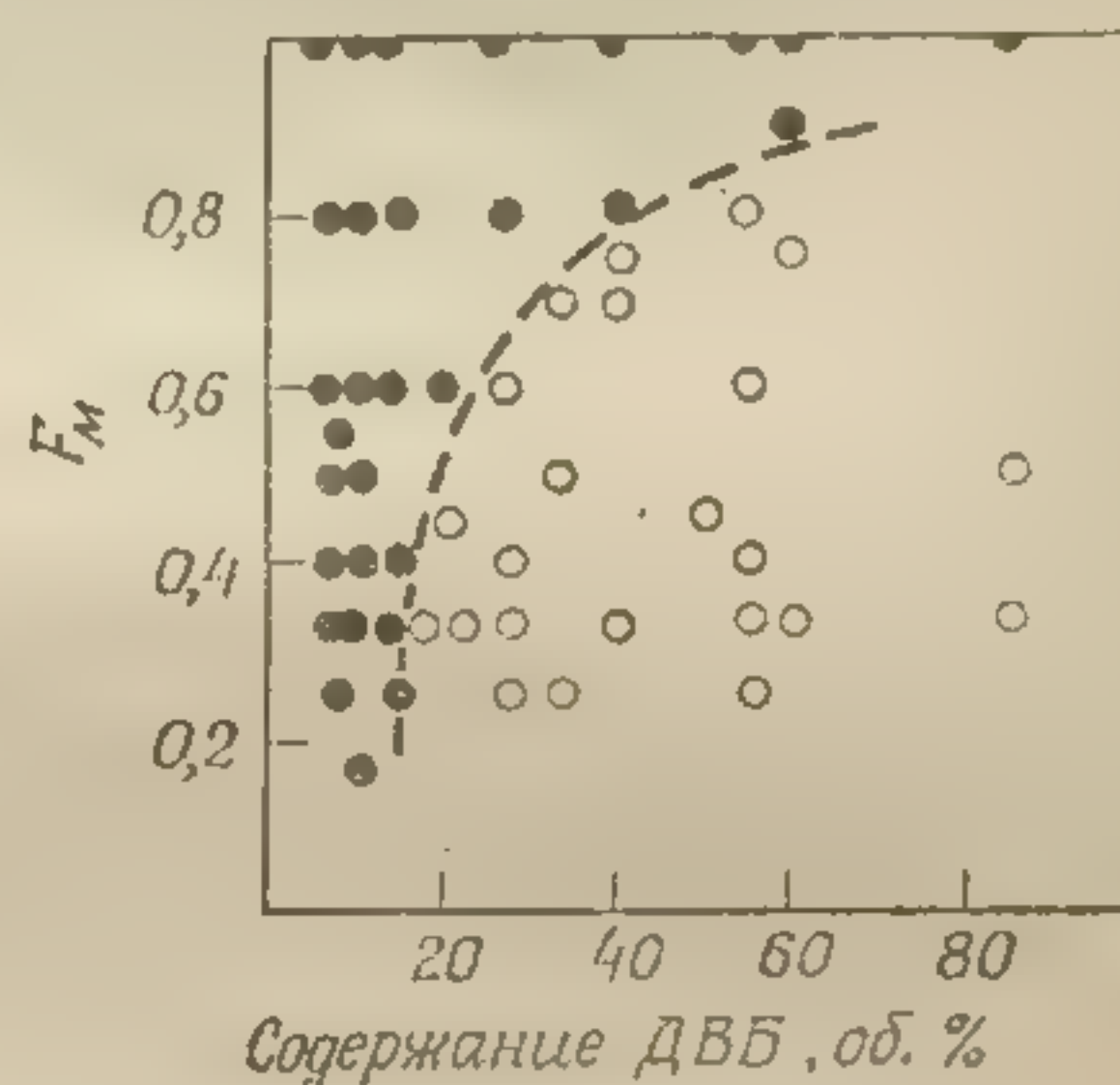
Свойства	A	E	F	G	H
Содержание ДВБ и смеси мономеров, %	7	15	27	34	55
F_M	1,00	0,62	0,51	0,33	0,33
Сорбция толуола углеводородным сополимером, мл/мг-экв	0,79	0,87	1,14	1,95	2,21
Сульфированные смолы					
емкость, мг-экв/г	4,98	4,90	4,36	4,40	3,83
сорбция H_2O , мл/мг-экв	0,20	0,20	0,22	0,40	0,54

Смолы, сорбирующие более 0,1 мл циклогексана на 1 г смолы, имеют крупносетчатую структуру, а смолы, сорбирующие меньшее количество растворителя, обладают расширяющейся сеткой. Пользуясь этим критерием, авторы классифицировали полученные ими смолы. Кривые на рис. 53 выражают зависимость крупносетчатой структуры от F_M и процентного содержания дивинилбензола.

В результате введения ионогенных групп в крупносетчатые сополимеры или сополимеры с расширяющейся сеткой получают ионообменные смолы с такой же структурой, как и у углеводород-

Р и с. 53. Зависимость макропористости от состава полимеризуемой смеси.

Белые кружки относятся к макропористой смоле; черные кружки к смоле с расширяющейся сеткой.



ного сополимера. В табл. 40 приведены основные особенности приготовления этих смол и некоторые их свойства [4]. Смола А, очевидно, представляет собой обычную смолу; смола Е имеет расширяющуюся сетку; смола F по свойствам располагается между смолами с расширяющейся сеткой и с макропористой структурой; смолы G и H являются явно крупносетчатыми.

А.11.6. Кинетика обмена на крупносетчатых смолах

Миллар с сотр. [4] изучал кинетику ионного обмена на крупносетчатых смолах, используя индикаторный метод (гл. 4, разд. Б.11). Так как все эти смолы характеризуются одинаковым средним диаметром зерен (511—549 мкм), различия в скорости обмена обуславливаются главным образом различиями в их структуре. Во всех случаях обмен между смолами в H^+ -форме и ионом тетраалкиламмония (0,020 М раствор) контролируется стадией диффузии в шарик смолы. В табл. 41 приведены значения коэффициента диффузии \bar{D} внутри смолы, вычисленные из кинетических данных. Для смолы А характерно заметное уменьшение коэффициента диффузии \bar{D} с увеличением размера катиона; это означает, что в случае больших ионов диффузия через обычную смо-

Таблица 41

Коэффициенты диффузии внутрь смолы

Смола	$\bar{D} \cdot 10^8$			
	$N(CH_3)_4^+$	$N(C_2H_5)_4^+$	$N(C_3H_7)_4^+$	$N(C_4H_9)_4^+$
A	1,08	0,26	0,10	0,015
E		0,29		0,032
F		0,23		0,088
G	0,49	0,32	0,31	0,24
H	0,62	0,42	0,48	0,32

лу, содержащую около 7% ДВБ, затруднена. Несмотря на более высокое процентное содержание ДВБ в смоле Е, расширяющаяся сетка облегчает диффузию через эту смолу. Размер иона менее важен для смолы F и еще менее важен для крупносетчатых смол G и H.

Таблица 42

Скорость обмена

Время	Q_t = частичное приближение к равновесию									
	Na^+		$N(CH_3)_4^+$		$N(C_2H_5)_4^+$		$N(C_3H_7)_4^+$		$N(C_4H_9)_4^+$	
	A	H	A	H	A	H	A	H	A	H
2	1,00	0,92	0,81	0,68	0,55	0,55	0,38	0,47	0,17	0,38
4	1,00	1,00	0,98	0,76	0,69	0,63	0,48	0,56	0,23	0,46
6	1,00	1,00	1,00	0,78	0,78	0,64	0,56	0,58	0,26	0,47
8	1,00	1,00	1,00	0,79	0,83	0,65	0,63	0,58	0,28	0,48

В табл. 42 сопоставлены скорости обмена между смолами А и Н в H^+ -форме и 0,02 н. растворами катионов. Как и следовало ожидать, для любой смолы обмен замедляется при увеличении размера обменивающегося иона. Для обменивающихся катионов меньшего размера Na^+ , $N(CH_3)_4^+$ и $N(C_2H_5)_4^+$ обычная смола А с 7% ДВБ вследствие более низкой степени сшитости реагирует быстрее. Однако в случае более крупных катионов существование макропор ускоряет обмен со смолой Н.

А.И.в. Коэффициенты селективности крупносетчатых смол

Миллар с сотр. [5] исследовал также коэффициенты избирательности крупносетчатых смол. Авторы нашли, что смола с 15% ДВБ (считая на мономер) и $F_M = 0,40$ имеет $K_N^{Na} = 1,4$ при

$[NaR] = 0,20$ и $K_N^{Na} = 1,1$ при $[NaR] = 0,80$. Такое незначительное уменьшение K_N^{Na} с увеличением $[NaR]$ характерно для обычной смолы (гл. 3). С другой стороны, для смолы с очень крупной сеткой (с 27% ДВБ, считая на мономер, и $F_M = 0,40$) K_N^{Na} равно 2,9 и 1,2 при $[NaR]$, равной 0,20 и 0,80 соответственно. Заметное влияние молярной доли натрия в смоле на коэффициент селективности объясняется высокогетерогенной структурой крупносетчатой смолы. Для большинства сшитых участков найдены самые высокие значения K_N^{Na} . При низких значениях $[NaR]$ ион натрия почти полностью находится в сильносшитых участках; поэтому коэффициент избирательности большой. Центры высокой степени сшитости составляют лишь небольшую часть смолы. Следовательно, при высоких значениях $[NaR]$ большая часть натрия находится в слабосшитых участках и селективность тогда мала.

Коэффициенты селективности других щелочных металлов по отношению к водороду и относительно друг друга зависят также от молярной доли каждого катиона в смоле.

А.И.г. Доннановское поглощение крупносетчатых смол

В работе [5] авторы рассматривали также поглощение электролитов крупнопористыми смолами. По-видимому, доннановские силы не эффективны в случае крупных пор, и поэтому поглощение такими смолами очень значительно. Действительно, при равновесии 1,00 М раствора соляной кислоты с крупносетчатой смолой, полученной из смеси мономеров с 34% ДВБ при $F_M = 0,33$, средняя концентрация соляной кислоты в порах равна 0,67 М. В тех же условиях для обычной смолы с 7% ДВБ внутрипоровая концентрация соляной кислоты составляла только 0,11 М.

А.И.д. Другие свойства крупносетчатых смол

В табл. 43 обобщены свойства крупносетчатых смол [2], приготовленных Ромом и Хаасом. Распределение пор по размерам (колонки 2, 3 и 4) определяли по объему ртути, поглощаемому смолой при заданном давлении, с использованием уравнения $P = -4\sigma \cos \theta/d$, где P — давление, необходимое для того, чтобы ртуть проникла в поры диаметром d (в ангстремах), σ — поверхностное натяжение, θ — краевой угол. Кажущуюся плотность определяли по вытеснению ртути, а плотность решетки по вытеснению гелия.

Так как сухие крупносетчатые смолы набухают гораздо меньше обычных сухих ионообменных смол, не удивительно, что при

Таблица 43

Некоторые свойства макросетчатых смол

Смола	Ионогенная группа	Средний диаметр пор при их общем содержании, %			Плотность		Поры, мл/г	Удельная поверхность, м ² /г	Удельная обменная емкость, мг-экв/г	Сорбция воды, г/г
		10	50	90	кажущаяся	скелетная				
Амберлист-15	—SO ₃ H	300	180	120	0,982	1,527	0,36	47,2	4,8	0,96
Амберлист XN-1005	—SO ₃ H	350	<120	<120	0,795	1,359	0,52	117,9	3,5	0,79
Амберлист А-27 ^{а)}	—CH ₂ N(CH ₃) ₃ Cl	1140	690	660	0,555	1,114	0,91	42,2	2,6	1,50
Амберлист А-29	—CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ (C ₂ H ₄ OH)Cl	475	130	<120	0,836	1,237	0,39	53,0	2,7	0,79
Амберлит IR-120 ^{б)}	—SO ₃ H	—	—	—	1,483	1,488	0,00	<0,1	4,6	0,85
Амберлит IRA-401 ^{б)}	—CH ₂ —N(CH ₃) ₃ Cl	—	—	—	1,136	1,131	0,00	<0,1	4,0	1,28

а) Прежнее название этой смолы амберлист XN-1001.

б) Немакросетчатая смола.

резком погружении в воду они меньше разрушаются. При последовательном чередовании сушки и резкого погружения в воду [6] разрушается 87% шариков амберлита IR-120 с зернением 16—20 меш, а в случае шариков амберлиста-15 таких же размеров разрушается только лишь 10%. Крупносетчатые смолы более устойчивы также и к химическим воздействиям. При обработке смолы в Na^+ -форме зернением 20—30 меш 30%-ной перекисью водорода при 45 °C в течение 24 ч растворяется только 2% амберлиста-15, а амберлита IR-120 24%.

А.III. Применение пористых смол

Пористые смолы нашли более широкое применение в промышленных процессах, чем в лаборатории. Они применяются для очистки сахара и деионизации природных вод, в особенности содержащих заметные количества органических веществ. В этих случаях пористые смолы имеют ряд преимуществ, так как сорбируют крупные органические молекулы или ионы лучше обычных смол. Их используют также в качестве катализаторов органических реакций.

В лабораторной практике пористые смолы применяют главным образом с неводными или смешанными растворителями, в которых обычные ионообменные смолы очень мало набухают и поэтому равновесие устанавливается слишком медленно. После того как были разработаны методы разделения сахаров на обычной анионообменной смоле (гл. 9, разд. Г.II). Далберг и Самуэльсон [7] исследовали применение пористых смол для хроматографического разделения других смесей сахаров. Они писали: «Эти (пористые) смолы обладают преимуществом перед обычными смолами в хроматографическом разделении сахаров и, видимо, также во многих других ионообменных методах разделения».

Фриц и Уэки [8] разделяли кальций и магний элюированием через колонку длиной 10 см, заполненную анионообменной смолой амберлист XN-1002, при помощи 0,5 М азотной кислоты в 90%-ном пропаноле-2. Фриц и Грин [9] отделяли редкоземельные элементы от Al, Co, Ga, In, Fe(III), Mg, Mn, Ni, V(IV) и Zn путем вымывания 1,5 М азотной кислотой в 85%-ном пропаноле-2 на колонке длиной 16 см с той же смолой. В этом элюенте обычные смолы не набухают в достаточной степени и поэтому их нельзя использовать для разделения указанных элементов.

Интересный случай разделения сложных эфиров *цис*- и *транс*-жирных кислот был выполнен на колонке длиной 160 см, заполненной амберлистом XN-1005 в Ag^+ -форме [10]. Образец, содержащий по 0,6 ммоль метилолеата и метилэлаидата, вымывали метанолом. Ион серебра образует комплексы с двойной связью органических молекул (гл. 8, разд. Б.III.б.8). Так как комплексы

цис-соединений устойчивее комплексов *транс*-изомеров, первым вымывается сложный эфир элаидиновой кислоты.

Кассиди и Стреули [11] исследовали поведение ацетанилида и его производных на амберлисте-15 и дауэксе 50W-X2. При вымывании метанолом, ацетонитрилом или их смесями разделение на дауэксе 50W-X2 не было количественным. На амберлисте-15 ацетанилид отделяется от *N*-*n*-пропилпроизводного при вымывании ацетонитрилом с 10% (по объему) метанола почти количественно.

А.III.а. Выводы

Приведенные выше примеры указывают на преимущества применения пористых смол перед обычными смолами при хроматографическом разделении с помощью неводных или главным образом неводных растворителей. Пористые смолы также более удобны для разделения в растворе веществ или ионов с большими размерами молекул даже с помощью водных растворов. С другой стороны, для крупносетчатых смол R обычно равно или меньше единицы; следовательно, такие смолы дают широкие выходные кривые, а для хорошего разделения требуются большие значения $\Delta \log C$.

Б. СМОЛЫ С ВЗАИМОПРОНИЗЫВАЮЩЕЙ СЕТЧАТОЙ СТРУКТУРОЙ

Миллар [12] приготавливал шарики сополимеров стирола и ДВБ по стандартному методу. После сушки он пропитывал шарики смесью стирола, ДВБ и катализатора того же состава. Шарики сорбировали смесь углеводородов и катализатор. Затем он суспендировал их в воде и нагревал до 70 °C для сополимеризации сорбированных углеводородов. Таким образом, получалась вторичная сополимерная сетка, пронизывающая первичную сетку. Миллар еще раз повторил этот процесс, чтобы получить третью сетку. С образованием каждой дополнительной пронизывающей сетки плотность сухих шариков увеличивалась, а способность к сорбции толуола уменьшалась. Изменение в свойствах смолы показано в табл. 44.

Миллар с сотр. [13] готовил также смолу с двумя взаимопронизывающими сетками, каждая из которых содержала 4,5% ДВБ. После сульфирования этой смолы сравнивали свойства полученного катионообменника со свойствами трех углеводородных катионообменных смол с различным процентным содержанием ДВБ. Эти свойства обобщены в табл. 45. В отношении набухаемости обменник с взаимопронизывающей сетчатой структурой ближе всего к односетчатой смоле, содержащей 7% ДВБ. Судя по коэффициенту взаимной диффузии, кинетическое поведение этого же обменника более всего приближается к поведению

Таблица 44

Свойства сополимеров углеводородов с взаимопронизывающей сетчатой структурой

Содержание ДВБ, %	Число сеток					
	1		2		3	
	плотность, г/мл	сорбция толуола, г/г	плотность, г/мл	сорбция толуола, г/г	плотность, г/мл	сорбция толуола, г/г
1	1,0491	3,38	1,0507	2,44	1,0541	1,57
2	1,0494	1,93	1,0512	1,33	1,0544	0,79
4	1,0494	1,17	1,0512	0,73	1,0561	0,44
7	1,0500	0,74	1,0531	0,44		
10	1,0520					

Таблица 45

Свойства катионообменной смолы с взаимопронизывающей сетчатой структурой

Число сеток	Содержание ДВБ, %	Сорбция воды, г/г	$\bar{D} \cdot 10^6$ для обмена Na—H	$\log K_{\text{H}}^{\text{Na}}$ при указанной [NaR]			
				0,27	0,40	0,60	0,80
1	4,0	1,74	8,2				
1	7,0	1,04	5,9	0,15	0,17	0,18	0,15
1	15,0	0,60	2,5	0,39	0,37	0,28	0,15
2	4,5	1,08	7,3	0,42	0,32	0,25	0,22

односетчатой смолы с 4% ДВБ, а по коэффициенту селективности он напоминает обычную смолу с более высоким содержанием ДВБ.

Сравнение показывает, что обменники с взаимопронизывающими сетками найдут широкое применение в хроматографии. Несмотря на то что вторичная сетка почти не оказывает отрицательного влияния на кинетические свойства, она уменьшает нежелательные набухание и сжатие и вызывает заметное увеличение коэффициента избирательности. К сожалению, в продаже не имеется смол с взаимопронизывающими сетками.

В. СМОЛЫ, ВЫЗЫВАЮЩИЕ ЗАДЕРЖКУ ИОНОВ

Смола ретардион 11-А-8, выпускаемая фирмой «Dow Chemical», служит примером смол, задерживающих выход ионов. Для ее получения [14] заливают дауэкс 1-Х8 в Cl^- -форме водным раствором акриловой кислоты и выдерживают, пока смола им не пропитается. В качестве катализатора полимеризации акриловой кислоты добавляют персульфат. Хотя линейные цепи полиакри-

ловой кислоты не связаны ковалентной связью с полистирольной смолой — они образуют такую сетку в смоле, что их нельзя оттуда вымыть. Полиакриловую кислоту смывают с поверхности шариков раствором гидроокиси натрия. Количество дауэкса-1 и акриловой кислоты подбирают таким образом, чтобы в готовой смоле содержание обеих ионных групп $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ и $-\text{COO}^-$ было почти эквивалентным. Тип смол, вызывающих задержку ионов, называют также «змея в клетке» (snake-cage), так как «змеи» полиакриловой кислоты не могут освободиться из «клетки» полистирольной смолы.

Этим смолам присущи некоторые необычные и интересные свойства. При погружении в воду сухой смолы она почти не набухает, так как ионные группы двух типов нейтрализуют друг друга и гидратируются лишь незначительно. Однако, если в систему добавить хлорид натрия или другую соль, прочная ассоциация иона карбоксила с ионом тетраалкиламмония разрушается. Карбоксил-ион ассоциируется с катионом натрия или другим катионом, а ион тетраалкиламмония с хлорид-ионом или другим анионом. Тогда смола набухает. Чтобы устранить сорбцию соли, через слой смолы пропускают воду и тогда смола сжимается.

Если из такой смолы вымывать водой смесь соли и неэлектролита, то они разделяются: неэлектролит выходит первым, так как подвижные ионы «задерживаются» из-за электростатического притяжения к ионным группам смолы. Следует напомнить, что с этой же целью можно использовать метод с исключением иона (гл. 9, разд. А), однако порядок выхода с колонки в обоих случаях различен. Было найдено [15], что метод с задерживанием ионов очень эффективен при промышленном отделении глицерина от хлорида натрия в мыловаренной промышленности. Метод с задержкой ионов особенно ценен для отделения солей от неэлектролитов с молекулами большого размера. В этом случае метод с исключением ионов неэффективен для разделения, потому что большие молекулы удаляются смолой.

Фиксированные ионы ретардиона 11-А-8 сохраняют свойственную им избирательность по отношению к соответствующим обмениваемым ионам. Например, если вымывать водой смесь хлорида, бромида и иодида натрия на колонке с ретардионом, то соли выходят в таком порядке: хлорид, бромид и, наконец, иодид. Это имеет преимущество перед разделением этих анионов методом ионообменной хроматографии, так как в последнем случае галогениды смешиваются с солью вымывающего раствора. Другим примером разделения смеси солей методом удерживания ионов является вымывание хлоридов калия, натрия и лития, которые выходят в порядке увеличения избирательности карбок-

сильной смолы п
калий, а послед
Если раство
лития и ацетат
возможных солей
ацетат лития, как
ридом лития и а
просто провести
тем смешения и
дует, что ацетат
тат калия и хлори
щение можно осу
ных количеств эт
ретардионом 11-А
ются быстрее дру
раньше хлорида л
Можно пригото
Например, если д
триметиламмония
полимеризовать его
нийхлорида будет
Смолы, удержи
вание со стороны х
литиков. На приме
от хлорида натрия
в аналитической л
ролизуют кипячени
соляной кислоты. Г
роокиси натрия 5 м
гидролизованного п
скают через колонк
АГ 11-А-8. Происхо
ролиза ($C = 1,06$)
Г. И
Г. И.
ио
При конденсации
широком, мелком со
ная мембрана, содер
гидроксильные групп
такая мембрана мене
на из сульфированн
сторона, при с

сильной смолы по отношению к этим катионам, т. е. первым идет калий, а последним — литий.

Если растворить в воде эквивалентные количества хлорида лития и ацетата калия и затем выпарить раствор, то из четырех возможных солей первыми выкристаллизуются хлорид калия и ацетат лития, как более трудно растворимые по сравнению с хлоридом лития и ацетатом калия. Таким образом, можно очень просто провести замещение хлорида лития и ацетата калия путем смешения и частичного выпаривания раствора. Отсюда следует, что ацетат лития и хлорид калия нельзя превратить в ацетат калия и хлорид лития тем же способом. Однако такое замещение можно осуществить путем растворения в воде эквивалентных количеств этих солей и вымывания их водой на колонке с ретардионом 11-А-8. Так как ион калия и ацетат-ион перемещаются быстрее других ионов, ацетат калия выходит с колонки раньше хлорида лития.

Можно приготовить много других смол типа «змея в клетке». Например, если дауэкс-50 пропитать хлоридом винилбензилтриметиламмония $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ и затем заполимеризовать его, то «змея» из поливинилбензилтриметиламмонийхлорида будет находиться в «клетке» из дауэкса-50.

Смолы, удерживающие ионы, обратили на себя большее внимание со стороны химиков-производственников, чем химиков-аналитиков. На примере [16] отделения аминокислот и полипептидов от хлорида натрия видны возможности использования этих смол в аналитической лаборатории. Навеску желатины частично гидролизуют кипячением в течение 2 ч в растворе хлорида натрия и соляной кислоты. После нейтрализации кислоты раствором гидроксида натрия 5 мл исследуемого раствора, содержащего 50 мг гидролизованного продукта и 5 ммоль хлорида натрия, пропускают через колонку размером 41 см \times 1,02 см², заполненную AG 11-А-8. Происходит количественное отделение продукта гидролиза ($C = 1,06$) от хлорида натрия ($C = 2,2$).

Г. ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ

Г.1. Способы приготовления ионообменных мембран

При конденсации фенолсульфокислоты и формальдегида в широком, мелком сосуде образуется гомогенная катионообменная мембрана, содержащая одновременно сульфо- и фенольные гидроксильные группы. Из-за наличия двух ионогенных групп такая мембрана менее пригодна для некоторых целей, чем мембрана из сульфированного поперечносшитого полистирола. С другой стороны, при сульфировании мембраны из сшитого полистирола

чаще образуется продукт, который слишком легко разрывается и трескается. Подобным образом посредством конденсации аминов с формальдегидом можно получить гомогенные анионообменные мембраны, однако обработка мембраны из сшитого полистирола хлорметилловым эфиром, а затем третичным амином не привела к получению хорошей анионообменной мембраны.

Большинство ионообменных мембран представляют собой гомогенные или гетерогенные смеси, состоящие из ионообменных веществ и инертной более пластичной смолы. Например, в обычном растворителе растворяют смесь линейной полистиролсульфокислоты и сополимера винилхлорида и акрилонитрила. Затем растворитель выпаривают до образования тонкой гомогенной пленки обоих полимеров. По-видимому, цепи этих полимеров настолько тесно переплетаются между собой, что сульфированный линейный полимер не растворяется в воде. Аналогично можно приготовить гомогенные анионообменные мембраны.

Гетерогенные ионообменные мембраны получают смешиванием тонкоизмельченной ионообменной смолы любого типа с инертным материалом, например полиэтиленом, и последующим формованием из смеси пленки желаемой толщины (0,1—0,6 мм) при нагревании и под давлением. Доля ионообменной смолы в смеси должна быть достаточно высокой, чтобы ион мог перемещаться с одной поверхности мембраны на другую вследствие диффузии или миграции в электрическом поле; естественно, что должно существовать очень много путей для перемещения частиц. Для этого нужно, чтобы частицы ионообменной смолы выступали на обеих поверхностях и чтобы частицы, расположенные внутри, соприкасались с несколькими соседними частицами. С другой стороны, слишком высокое содержание ионообменной смолы в смеси приводит к образованию хрупкой мембраны.

Ионообменные мембраны можно также приготовить из неорганических обменников, например из глины, но в этой книге будут рассмотрены только органические мембраны.

Г.II. Свойства ионообменных мембран

Г.II.a. Потенциалы мембран

Так как ионообменные мембраны состоят целиком или в значительной мере из ионообменного материала, они напоминают ионообменные смолы по многим свойствам. При погружении в воду сухая ионообменная мембрана набухает. В растворе электролита набухаемость меньше, чем в воде. Если в растворе содержится катион (или анион), отличающийся от обмениваемого иона катионообменной (или анионообменной) мембраны, то между раствором и мембраной произойдет ионный обмен. В случае же

если катион или анион раствора одинаков с обмениваемым ионом смолы, происходит доннановское поглощение. Вообще при сорбции воды, ионном обмене или доннановском поглощении равновесие в ионообменной мембране устанавливается медленнее, чем в шариках смолы, так как диффузия должна произойти на больших расстояниях.

Рассмотрим катионообменную мембрану в K^+ -форме, разделяющую два раствора хлорида калия различной концентрации. Внутри мембраны будут находиться вода, ионы калия и хлорид-ионы. Концентрация хлорид-ионов в воде, содержащейся внутри мембраны, значительно меньше концентрации ионов калия. Вода будет медленно диффундировать через мембрану под действием осмотического или гидростатического давления или под действием обоих давлений. Обычно гидростатическое давление мало и осмотическое давление вызывает переход воды из разбавленного раствора в концентрированный. Ионы калия и хлорид-ионы диффундируют из более концентрированного раствора в разбавленный. Согласно принципу доннановского равновесия, внутри мембраны будет больше ионов калия, чем хлорид-ионов, причем подвижность ионов калия внутри мембраны будет также выше. Поэтому появляется тенденция к диффузии через смолу большего количества ионов калия, чем хлорид-ионов. Это нарушило бы принцип электронейтральности. Фактически ионы калия диффундируют в несколько большем количестве, и, следовательно, между растворами создается разность потенциалов, причем разбавленный раствор становится более положительным. Разность потенциалов в свою очередь увеличивает диффузию хлорид-ионов и уменьшает диффузию ионов калия, так что электронейтральность заметно не нарушается.

Точное уравнение для разности потенциалов между растворами очень сложно, так как приходится учитывать перенос воды через мембрану, гидростатическое давление, разность осмотического давления и градиент концентрации хлорида калия внутри смолы. Для данных целей вполне пригодно уравнение в приближенной форме:

$$E_M = E_A + (2t - 1) \frac{2,303RT}{zF} \log \frac{a_2}{a_1}. \quad (95)$$

Его можно вывести, исходя из уравнений Мейера и Сиверса [17], Теорелла [18] или Гельфериха [19]. Уравнение (95) представляет собой общее уравнение для разности потенциалов между двумя растворами, разделенными катионообменной мембраной, если в каждом растворе содержатся катионы только одного вида, одинаковые с обменивающимся ионом мембраны. В этом уравнении E_M — потенциал мембраны в милливольтках, (разность потенциалов между обоими растворами); E_A — потенциал асимметрии,

характерный для каждой отдельной мембраны и аналогичный потенциалу асимметрии стеклянного электрода; t — число переноса катиона внутри мембраны; z — валентность катиона; T — абсолютная температура; a_1 и a_2 — активности ионов в обоих растворах. Число переноса t зависит в первую очередь от отношения подвижных (т. е. нефиксированных) катионов к анионам в смоле. Так как концентрация анионов внутри смолы подчиняется принципу Доннана, t приближается к единице, если концентрация внешнего раствора приближается к нулю. Значение t больше для высокосшитых мембран, чем для низкосшитых смол. Значит, в случае достаточно разбавленных растворов и мембран с умеренной или высокой степенью сшитости, уравнение (95) можно упростить:

$$E_M = E_A + \frac{2,303RT}{zF} \log \frac{a_2}{a_1}. \quad (96)$$

Если в растворе по одну сторону мембраны находятся оба вида катионов, а по другую — только один из них, то уравнение усложняется. В случае раствора с ионами водорода и натрия по одну сторону мембраны и только с водородными ионами по другую уравнение приобретает вид [20]:

$$E_M = E_A + 0,1983T \log \frac{(H^+)_2 \bar{D}_H \bar{\gamma}_{Na} + (Na^+)_2 \bar{D}_{Na} \bar{\gamma}_H}{(H^+)_1 \bar{D}_H \bar{\gamma}_{Na}}, \quad (97)$$

где \bar{D} — коэффициенты диффузии внутри мембраны, $\bar{\gamma}$ — коэффициенты активности внутри мембраны, а цифровые индексы относятся к растворам.

Уравнения (95) и (96) применимы также к анионообменным мембранам. Тогда t , z и a относятся к аниону, а более разбавленный раствор оказывается отрицательно заряженным относительно более концентрированного.

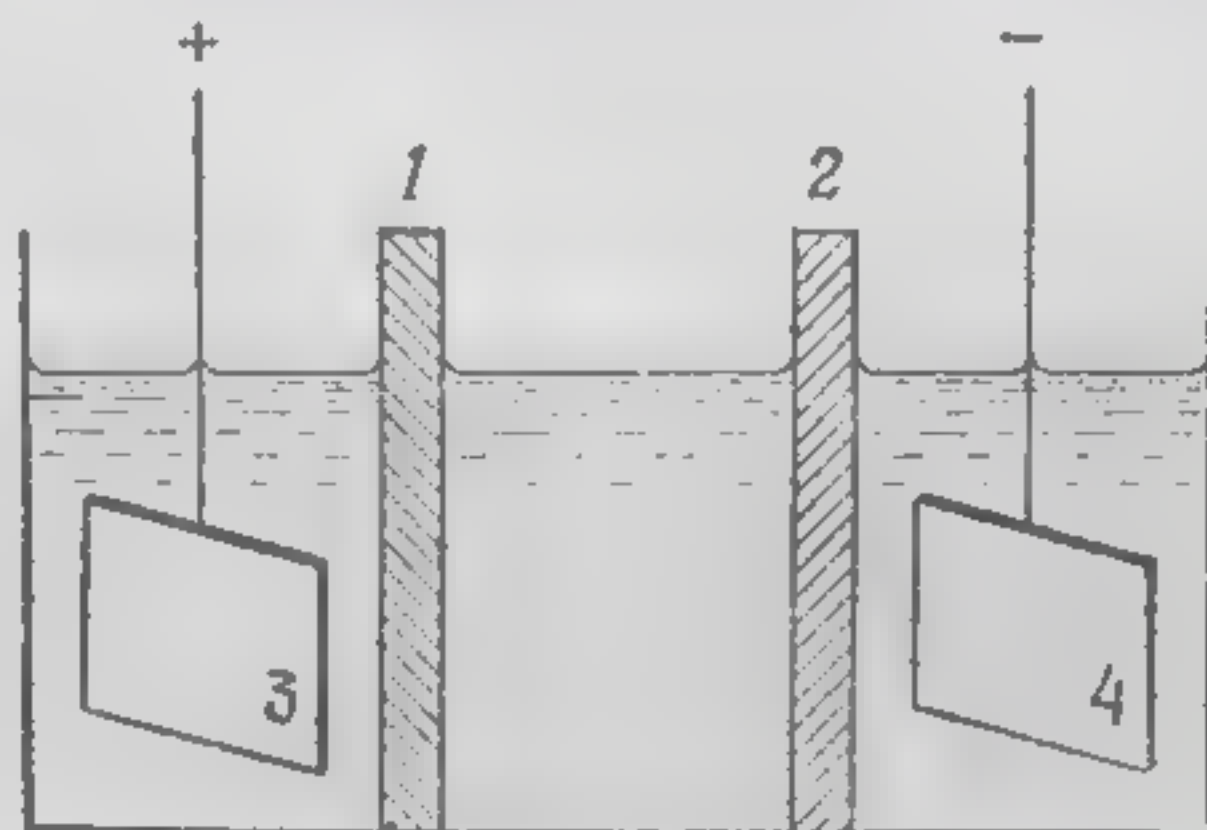
Г.И.б. Избирательная проницаемость

Рассмотрим опыт, в котором катионо- и анионообменная мембрана разделяют три электролитических раствора. В два крайних раствора погружены электроды, к которым прилагается напряжение (рис. 54), вызывающее на электродах реакции электрохимического окисления и восстановления. Под действием электрического поля анионы перемещаются налево, а катионы — направо. Катионы из центральной части мигрируют к катионообменной мембране, входят в нее и, возможно, попадают в катодное пространство. Подобным же образом анионы мигрируют из центральной части через анионообменную мембрану в анодное пространство. Анионы из катодного пространства перемещаются на-

лево. Однако, поскольку доннатовские силы удерживают небольшое количество анионов в катионообменной мембране, через нее проходит сравнительно мало анионов. Так же мало катионов продвигается из анодного пространства к центральной части. Следо-

Р и с. 54. Устройство простой ячейки для деионизации раствора:

1 — анионообменная мембрана; 2 — катионообменная мембрана; 3 — анод; 4 — катод.



вательно, действие электрического тока сводится к уменьшению концентрации электролита в центральной части. Этот принцип можно использовать для удаления солей из растворов белков.

Г. III. Применение ионообменных мембран

Г. III. а. Определение активностей ионов

Первая работа по определению активности или концентрации ионов посредством измерения мембранных потенциалов была проведена Маршаллом [21] на мембранах из глины. Так как мембраны из ионообменных смол дали более удовлетворительные результаты, они и будут рассмотрены в этой книге.

Точность и ограничения уравнения (96) показал в своей работе Бейзу [22]. Он готовил мембраны путем введения трех видов продажных анионообменных смол в инертный пластик. Он отказался от всех мембран, для которых потенциал асимметрии не был бы равен нулю. Итак, он собрал ячейку следующего вида:



Электродвижущая сила этой ячейки равна потенциалу мембраны плюс сумма потенциалов электролитических мостиков, которая обычно равна нулю. Бейзу приготовил серию растворов из нитратов, хлоридов, бромидов, броматов и иодатов натрия или калия в таких концентрациях, чтобы отношение средних активностей двух растворов было всегда равно 3,00.

В табл. 46 обобщены полученные результаты. E_M — средние значения, полученные для каждого из трех типов мембран. Бейзу не приводит температуру системы. Однако он указывает, что теоретическое значение E_M составляет 28,1 мВ. Тогда по уравне-

Таблица 46

Мембранные потенциалы

Активность	NO_3^-		Cl^-		Br^-		BrO_3^-		IO_3^-	
	E_M	CO	E_M	CO	E_M	CO	E_M	CO	E_M	CO
0,0029	28,4	0,5	28,0	0,4	27,4	0,4	27,8	0,2	27,4	0,5
0,0087	28,0	0,1	28,0	0,4	27,7	0,3	27,8	0,7	26,8	0,3
0,026	27,6	0,1	27,4	0,4	27,3	0,2	26,5	0,5	26,0	0,2
0,079	26,5	0,4	27,5	0,5	26,5	0,5	25,4	0,5	24,8	0,9

Примечание: CO — среднее отклонение.

нию (96) можно рассчитать, что температура в его опытах была 24°C .

По-видимому, нитрат- и хлорид-ионы следуют этому уравнению лучше других анионов, но для всех видов анионов наблюдаемые и теоретические значения разности потенциалов превышают величину ошибки при $0,026\text{ M}$ или более высокой концентрации одного из растворов.

С другой стороны, Шиндевольф и Бонхоффер [23] нашли, что мембрана из полифенолсульфокислоты дает теоретическое значение потенциала для иона водорода вплоть до 1 M концентрации, для иона натрия до $0,1\text{ M}$, а для иона бария до $0,03\text{ M}$ концентрации.

В пределах указанных ограничений можно использовать уравнение (96) для определения активности или концентрации аниона (или катиона) в неизвестном растворе, который содержит только один анион (или катион). Сначала считали, что из-за последнего ограничения уравнение (96) в аналитической химии, по-видимому, не применимо. Ясно, что невыгодно определять концентрацию раствора чистого нитрата натрия, используя катионообменную или анионообменную мембрану, когда это можно сделать с большей точностью и с меньшей затратой труда любым из классических аналитических методов.

Тем не менее, в случаях, когда нельзя использовать другой метод для определения концентраций или активностей ионов, прибегали к ионообменным мембранам. Например, растворы линейных конденсированных фосфатов $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ионизуются неполностью. Шиндевольф и Бонхоффер [23] приготовили серию таких растворов при средней степени полимеризации n между 2 и 10 000. Каждый раствор был $0,01\text{ M}$ по общему содержанию натрия, так что к нему можно было применить уравнение (96). Мембранный потенциал этих растворов измеряли относительно $0,0100\text{ M}$ хлорида натрия. Результаты показали, что отношение

ионизованного натрия к общему содержанию натрия убывает от 0,9 для $n = 2$, до 0,22 при $n = 160$.

Для определения степени комплексообразования различных белков с рядом катионов Кэпп [24] использовал катионообменные мембраны и растворы чистых солей натрия, калия, магния, кальция, стронция или бария с одной стороны мембраны, а с другой стороны — растворы тех же солей и белка.

Г.III.б. Применение мембран в качестве индикаторных электродов при титровании

Синха [25] разделял катионообменной мембраной два раствора соляной кислоты, а затем оттитровывал один из растворов гидроокисью натрия, периодически измеряя мембранный потенциал во время титрования. Уравнение (96) в этом случае неприменимо, потому что в титруемом растворе находятся два вида катиона вплоть до конечной точки титрования. Несмотря на это, точка эквивалентности отмечается скачком на кривой титрования. Этот способ титрования не рекомендуется из-за большей трудоемкости и меньшей точности, чем при использовании стеклянного электрода или индикатора. В то время как значение pH в ходе титрования изменяется от 1 до 12, что соответствует изменению электродвижущей силы стеклянного электрода на 650 мВ, изменение потенциала мембраны составляет только около 55 мВ. Синха [25] оттитровывал также хлорид натрия раствором нитрата серебра с использованием анионообменной мембраны. Это титрование страдает теми же недостатками, что и кислотно-основное титрование в присутствии катионообменной мембраны.

Г.III.в. Применение мембран в качестве контрольного прибора в хроматографии

Спенсер и Линдстром [26] использовали ячейку с катионообменной мембраной для контроля вытекающего из колонки раствора при отделении натрия от калия методом ионообменной хроматографии. Перед тем как поступить на колонку, промывной раствор (0,1 или 0,4 М соляная кислота) проходит через одно из отделений маленькой ячейки. Раствор, вытекающий из колонки, протекает через другое отделение. В каждом отделении ячейки находится по одному $Ag/AgCl$ -электроду, которые через мостиковую схему подсоединены к самопишущему потенциометру. Таким образом, значения э. д. с. относительно времени записываются автоматически.

Так как ионная сила фильтрата такая же, как и промывного раствора, в уравнении (97) можно заменить активности кон-

центрациями. Если принять, что $\bar{\gamma}_{Na} = \bar{\gamma}_H$, то уравнение принимает окончательный вид:

$$E_M - E_A = 0,1983T \log \frac{\bar{D}_H [H^+]_1}{\bar{D}_H [H^+]_2 + \bar{D}_{Na} [Na^+]_2}, \quad (98)$$

где индексы 1 и 2 относятся к промывному раствору и фильтрату. Уравнение (98) показывает, что разность потенциалов $E_M - E_A$ будет равна нулю, когда в фильтрате не содержится ни натрия, ни калия. Более того, если $[H^+]_2 > 100 [Na^+]_2$, что справедливо для правильно проводимого вымывания, то значения $E_M - E_A$ изменяются в линейной зависимости от $[Na^+]_2$ в пределах ошибки опыта. Это же относится и к калию. Следовательно, если скорость течения постоянна, то автоматически записанную кривую можно считать кривой зависимости концентрации иона натрия (или калия) от объема фильтрата, т. е. кривой вымывания. Кроме того, площадь, ограниченная кривой для натрия, очевидно, пропорциональна количеству натрия в образце. Аналогично площадь под кривой для калия пропорциональна количеству калия; коэффициент пропорциональности для калия будет отличаться от соответствующего коэффициента для натрия, так как $\bar{D}_{Na} \neq \bar{D}_K$. Максимальное значение разности потенциалов $E_M - E_A$ составляет только 4,4 мВ.

Авторы работы [26] приводят кривые для трех разделений. Все шесть кривых имеют типичную форму гауссовых кривых. С другой стороны, коэффициенты пропорциональности и отношение площадь/количество показывают относительную квадратичную ошибку около 10% и для натрия, и для калия.

Ротбарт и Линдсей [27] использовали анионообменную мембрану для контроля фильтрата при вымывании конденсированных фосфатов раствором хлорида калия. Они пропускали фильтрат через одно отделение ячейки, а раствор хлорида калия такого же состава, как промывной раствор, пропускали через другое отделение в сток. Авторы считают, что такое устройство лучше, чем устройство Спенсера и Линдстрема [26], потому что в последнем случае существует возможность, что ионы натрия или калия продиффундируют через мембрану, пройдут в промывной раствор и снова будут циркулировать через колонку. Ротбарт [27] также нашел, что отношение площадь/количество не сохраняется, по видимому, постоянным из-за перемещения нулевой линии кривой вымывания.

По всей вероятности, автоматическую запись кривой вымывания пока еще нельзя использовать для проведения точного количественного определения любого компонента; необходимо, чтобы отношение площади под кривой к количеству вещества было постоянным. Несмотря на это, контроль с помощью мембран

можно
разделе
ных ком
ко крив
ном ана
отброси

Хар

+
Pt | M

Ами

помеща
из осно
венно м
из кис
чествен
ты (гли
серин,
в отдел
ляет 5-
10% —

При
Брикер
ления

Ано
ходится
погруж
анод и
15 мл 0
нообмен
раствор
титрова
через ц
валентн

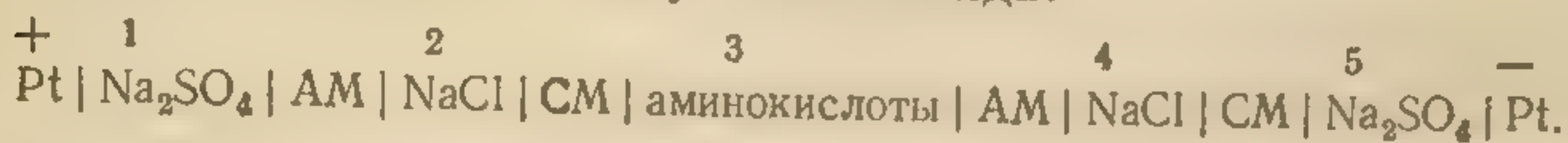
Пр
водоро

В
ность
в катод
ходящ

можно применять при разработке методов хроматографического разделения, чтобы химик мог быстро узнать значения U^* различных компонентов образца и выяснить, перекрываются ли несколько кривых. Этот метод может быть полезен также в количественном анализе; он показывает, какую фракцию фильтрата можно отбросить, а какую оставить для количественного определения.

Г.ИИ.г. Разделение аминокислот на группы

Хара [28] собрал ячейку такого вида:



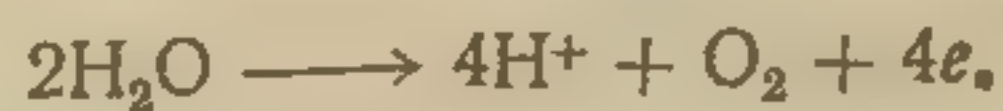
Аминокислоты, растворенные в буферном растворе при pH 5,6, помещали в отделение 3. После электролиза в течение 2 ч каждая из основных аминокислот (аргинин, гистидин и лизин) количественно мигрировала в отделение 2. Подобным же образом каждая из кислых аминокислот (глутаминовая и аспарагиновая) количественно мигрировала в отделение 4. Нейтральные аминокислоты (глицин, аланин, лейцин, изолейцин, валин, метионин, пролин, серин, треонин и фенилглицин) в большей своей части оставались в отделении 3; если процентное содержание соединений составляет 5—16%, они мигрируют в отделение 2, а при содержании 4—10% — в отделение 4.

Г.ИИ.д. Кулонометрическое титрование

При кулонометрическом титровании оснований Фельдберг и Брикер [29] использовали катионообменную мембрану для отделения катодного пространства от анодного.

Анодное пространство состоит из полиэтиленового сосуда, в котором находится 100 мл 0,25 М сульфата калия (вспомогательный электролит). В него погружены стеклянный и каломельный индикаторный электроды, платиновый анод и трубка, служащая катодным пространством. В этой трубке находятся 15 мл 0,025 М сульфата калия и катод. Нижний конец трубки закрыт катионообменной мембраной, разделяющей оба раствора. После установления pH раствора в катодном пространстве на уровне точки эквивалентности (7,6 при титровании гидроокиси натрия) вводят образец основания и пропускают ток через цепь, пока снова не будет достигнуто pH, соответствующее точке эквивалентности.

При прохождении тока по цепи на аноде выделяются ионы водорода



В анодном пространстве поддерживается электронейтральность благодаря миграции из него ионов калия через мембрану в катодное пространство. Количество гидроксильных ионов, проходящих через мембрану, ничтожно мало, если достаточна кон-

центрация вспомогательного электролита. Количество ионов водорода, проходящих через мембрану, также незначительно при условии, что раствор у анода хорошо перемешивается и его pH не опускается ниже 6.

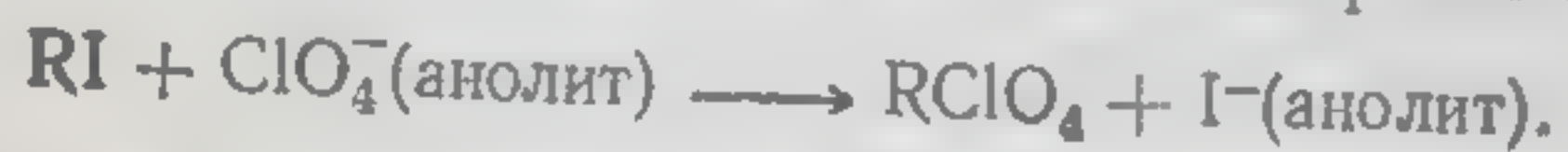
Относительная средняя ошибка при титровании четырнадцати образцов раствора гидроокиси натрия составляла лишь 0,16% без отклонений в сторону высоких или низких результатов. Титрование карбоната натрия в водных растворах можно проводить только до первой точки эквивалентности (NaHCO_3). Когда приближается вторая точка эквивалентности (H_2CO_3), через мембрану проходит много водородных ионов. Несмотря на это, средняя относительная ошибка составляет только —0,28%, если вспомогательным электролитом служит 0,5 М раствор перхлората натрия в метиловом спирте.

Эти авторы попытались также определять кислоты по аналогичной методике с мембраной, содержащей четвертичные ионы аммония. Опыты не удались из-за наличия некоторых слабоосновных групп в сильноосновной смоле.

Хо и Марш [30] тщательно разработали метод Фельдберга и Брикера [29], применив самопишущий потенциометр для записи кривой титрования и автоматический выключатель, срабатывающий при достижении точки эквивалентности. Для образцов раствора гидроокиси натрия объемом 1 мл правильность и точность метода оказались даже лучше, чем у Фельдберга и Брикера.

Следует отметить, что все эти авторы [29, 30] получали на аноде титруемый ион H^+ и что они использовали мембрану с избирательной проницаемостью только во избежание потерь гидроксильных или водородных ионов из анолита. Однако Хансельман и Роджерс [31] работали с совершенно другими ионообменными мембранами при кулонометрическом титровании нитрата серебра раствором галогенидов. Они помещали образец с нитратом серебра в анодное пространство, в котором находился перхлорат натрия или нафталинсульфонат натрия в качестве вспомогательного электролита и инертный электрод. Католитом служил раствор галогенида натрия; растворы разделялись анионообменной мембраной. В идеальном случае при прохождении электрического тока на каждую фараду электричества через мембрану в анолит должен пройти один эквивалент галогенидного аниона. Это соответствует 100%-ному выходу по току. Наблюдаемый выход по току колеблется между 96,0% и 97,6%, если католитом будет 0,5 М раствор хлорида натрия. Низкие результаты являются следствием несовершенной избирательной проницаемости мембраны, т. е. некоторая часть тока проводится через мембрану катионами. Когда католитом служит 0,5 М раствор иодида натрия, выход по току составляет 50,5—62,7%. По-видимому, ионы иодида образуют ионные пары со связанными четвертичными ионами аммония

в мембране, что сильно понижает избирательную проницаемость. При использовании в качестве католита 0,005 или 0,01 М раствора иодида натрия выход по току колеблется между 94,9—101,3%. Значения выше 100% получаются вследствие реакции



Очевидно, этот метод следует существенно усовершенствовать, прежде чем применять его для титрования.

Г.ИИ.е. Непрерывная электрохроматография

Каплан [32] видоизменил обычный прибор для непрерывной электрохроматографии и применил его для количественного анализа смесей щелочных металлов. Вместо обычной полосы толстой фильтровальной бумаги был использован пакет из 13 полос тонкой фильтровальной бумаги (0,18 мм), чередующихся с 12 катионообменными мембранами (0,10 мм). Пакет из бумажных листов и мембран был поставлен вертикально на длинное ребро. Мембраны были в диметиламмониевой форме. Electroдами служили платиновые проволоки, расположенные вертикально на противоположных концах пакета, причем анод был слева. На верхний левый угол пакета медленно стекал 0,1 М раствор аммиака, который собирался в маленький стаканчик через большой отводной лепесток в нижнем левом углу. 0,1 М соляная кислота медленно поступала в пакет с правого верхнего угла и выходила через большой отводной лепесток в нижнем правом углу. Промывной раствор — 0,014 М урамилдиуксусная кислота с рН 9,5, установленным при помощи диметиламина, подавался вдоль верхней кромки пакета и капал из 22 меньших по размеру лепестков в 11 стаканчиков. Эти лепестки размещались равномерно между двумя большими. Два соседних лепестка приходились на один стаканчик. Сборные стаканчики были пронумерованы с 1 по 13, считая с левой стороны. Растворенный в промывном растворе образец подавали в пакет со стороны верхней кромки точно против стаканчика с номером 3.

В одном из опытов раствор, содержащий по 0,50 мг-экв лития, натрия и калия, поступал в пакет в течение 8 ч. Процесс продолжался еще 16 ч, так что все катионы щелочных металлов вымывались в сборные стаканчики. Затем определяли количество металла в каждом стаканчике методом пламенной фотометрии. Полученные результаты приведены в табл. 47.

Литий почти полностью превращался в незаряженный комплекс с урамилдиацетатом и поэтому не мигрировал ни налево, ни направо, а стекал из пакета вниз. Натрий же мигрировал по направлению к катоду, и большая часть его собиралась в стаканчиках 6 и 7. Это указывает на то, что образование незаряженного натриевого комплекса было неполным и задерживалось. Ион калия закомплексовывался еще в меньшей степени, так как продвигался дальше по направлению к катоду.

Включение катионообменных мембран в пакет улучшает разделение металлов по двум причинам. В первую очередь значительная часть щелочных металлов (за исключением лития), находившихся в пакете, локализуется в мембранах. Они не уносятся сте-

Таблица 47

Разделение щелочных металлов методом непрерывной электрохроматографии

Номер стаканчика	Найденное количество щелочных металлов, мг-экв		
	литий	натрий	калий
1	0,00		
2	0,00		
3	0,54		
4	0,00	0,00	
5		0,01	
6		0,24	
7		0,24	0,00
8		0,00	0,01
9			0,03
10			0,24
11			0,21
12			0,07
13			0,00
Всего	0,54	0,49	0,56

центрирования следов компонентов из раствора. Для этой цели можно также использовать ионообменные мембраны. Достоинство их состоит в том, что сорбированные ионы находятся в идеальных условиях для определения методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии [33].

Земани и сотр. [34] применили этот метод для определения калия, экстрагированного из слюды. В предыдущей работе они подвешивали катионообменные мембраны в H^+ -форме размером $22 \times 35 \times 0,088$ мм в 75 мл воды, содержащей известные количества хлорида калия. После сушки мембран в вакуумном эксикаторе при комнатной температуре они помещали их в прибор и подсчитывали гамма-излучение калия. Кривая, построенная в ординатах число отсчетов в секунду — количество хлорида калия, имела линейный характер при условии, что количество хлорида калия не превышает 2 мкмоль. Хотя общая емкость мембран составляла 58 мкг-экв, обмен был неполным при количестве калия более 2 мкг-экв. Затем авторы применили этот же метод для 75 мл воды, в которой суспендировали 1 г слюды с величиной зерен 40—60 меш.

Д. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ИОНООБМЕННИКИ

Как уже было показано в гл. 1, первыми ионообменниками, которые были исследованы и применены на практике, были неор-

кающим вниз промывным раствором. Следовательно, металлы вымываются очень медленно и поэтому более продолжительное время подвергаются разделяющему действию электрического поля. С другой стороны, мембраны улучшают выход по току. В бумаге ток проводится катионами и анионами; в мембранах ток переносят почти только катионы. Математическая обработка теории такого разделения дана в работе [32].

Г.И.ж. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия

В гл. 5 (разд. Е) обсуждался вопрос о применении ионообменных смол для кон-

тантисе
соединения
обменны
степени быт
практике
Вскоре пос
ядерной эн
и внимание
менники. С
в гл. 2. Эт
рах сильно
большая не
обменных с
смола для у
для охлажд
Во-вторых,
начивает их
продуктов
извлечение
Неудов
ских обмен
неорганиче
рые из не
радиации.
циентом се
раториях
хают и сж
тельно мен
тических и
ние должн
неорганиче
со смолам
В работ
ских ионо

Гидроок
получают
соли, осад
комнатной
Очень и
гидроокисей
полимеры,
В кисл

ганические соединения — природные цеолиты и синтетические соединения подобного состава. Вскоре после первого синтеза ионообменных смол в 1935 г. органические обменники в значительной степени вытеснили цеолиты в промышленности и в аналитической практике, а также в качестве объекта научных исследований. Вскоре после середины двадцатого века вследствие интереса к ядерной энергии выявились два недостатка ионообменных смол и внимание исследователей снова привлекли неорганические обменники. О недостатках ионообменных смол уже упоминалось в гл. 2. Это, во-первых, неустойчивость при высоких температурах сильнокислотных катионообменных смол в H^+ -форме и еще большая неустойчивость в этих условиях сильноосновных анионообменных смол в OH^- -форме, что ограничивает применение этих смол для удаления радиоактивных ионов из воды, используемой для охлаждения или как теплоноситель в ядерных реакторах. Во-вторых, разложение смол под действием радиации также ограничивает их использование для указанных целей и для обработки продуктов распада, будь то удаление радиоактивных отходов или извлечение радиоактивных изотопов.

Неудовлетворенность свойствами смол и старых неорганических обменников заставила искать новые, лучшие по качеству неорганические ионообменные соединения. Нашли, что некоторые из неорганических ионообменников не поддаются действию радиации. Кроме того, многие из них обладают высоким коэффициентом селективности в отношении цезия, что в ядерных лабораториях является очень ценным свойством. Так как они набухают и сжимаются при изменениях во внешних растворах значительно меньше ионообменных смол, их используют также в теоретических исследованиях ионообменного равновесия, где набухание должно быть очень низким. Однако ионообменные реакции на неорганических обменниках протекают намного медленнее, чем со смолами, и емкость их значительно меньше.

В работе [35] дан прекрасный обзор современных неорганических ионообменников.

Д.1. Гидроокиси

Гидроокиси хрома(III), циркония(IV), олова(IV) и тория(IV) получают [36] добавлением аммиака к раствору соответствующей соли, осадок отфильтровывают или центрифугируют, сушат при комнатной температуре, растирают и просеивают.

Очень интересное сравнение свойств ионообменных смол и гидроокисей провел Краус [36]. Гидроокиси представляют собой полимеры, сшитые по атомам металла кислородными мостиками. В кислой среде гидроксильные группы частично ионизируются.

Таким образом, полимерная сетка оказывается положительно заряженной и действует как слабоосновной анионообменник. Обменная емкость возрастает с понижением рН. В щелочном растворе полимер приобретает отрицательный заряд из-за сорбции гидроксильных ионов и ведет себя как слабокислотный катионообменник, емкость которого возрастает с увеличением рН. Для многих гидроокисей перекрываются пределы значения рН для анионообменной и катионообменной областей. Гидроокись циркония обладает заметной ионообменной способностью в отношении катионов и анионов в интервале рН 5—8. Для гидроокиси олова этот интервал рН равен 4—7. Каждый тип гидроокиси отличается характерной для него изоэлектрической точкой, в которой обменная способность одинакова для катионов и анионов (например, для гидроокиси циркония при рН 6,7 и для гидроокиси олова при рН 4,8).

Гидроокиси и ионообменные смолы представляют собой набухающие в воде гели. В обоих случаях обменивающиеся ионы диффундируют через гидратационную воду к месту обмена и от него. Поэтому скорость обмена находится в тесной зависимости от степени гидратации геля. Смолы можно высушить почти полностью и снова гидратировать, практически без ухудшения их обменной емкости. Вообще при одной и той же степени дегидратации гидроокиси надо сушить при более высоких температурах, чем смолы. Кроме того, полная или почти полная дегидратация гидроокисей является необратимым процессом и приводит к почти полной потере обменных свойств.

Мейк с сотр. [37] определял значения D почти для всех металлов между гидроокисью циркония и растворами нитратов с различными рН. Исходя из полученных результатов, он предсказал, что эти ионообменники можно использовать для некоторых хроматографических разделений. К ним относится отделение свинца от германия, олова, мышьяка, сурьмы, висмута, селена и полония.

Были изучены также ионообменные свойства силикагеля. Арланд с сотр. [38] нашел, что в опытах по установлению равновесия три образца имеющегося в продаже силикагеля дают одинаковые результаты в пределах ошибки опыта. При титровании гидроокисью натрия силикагель ведет себя подобно смоле со слабокислотными группами, как, например, у фенола. При добавлении 0,8 ммоль основания на 1 г силикагеля рН сначала быстро возрастает, достигая значения 11. Однако нужно добавить 2,2 мг-экв/г, чтобы рН стало 12. Зависимость $\log D$ от рН для уранил-иона линейна, но имеет наклон 1,6 вместо 2,0. Авторы относят это отклонение за счет проникновения соляной кислоты в гель и, значит, изменения коэффициентов активностей внутреннего раствора. Они сравнили выделение водородных ионов из силика-

геля (ил
иона на
состоян
натрия
ионов к
ней ква
ведет се

Кинет
форме и
чивается
нов, по
ных кис
по-види
руют че
чае стар
лоты. Н
в 0,100
гает 79
условия
ной кис

Те же
тония

Про
менты, ч
ходимос
кония и
дии боль
в фильт
слоты. Р
растворя
пускали
тоний,
лонки в
ки 4,5 М
жащий
снова пр
вали зат

Эти
тония
Хот
едва л
нашли,
1 мл сл
турным
красны
ния су

геля (или потерю гидроксильных ионов из раствора) с сорбцией иона натрия в том случае, когда гель находился в равновесном состоянии с гидроокисью натрия. При 0,07—5 мг-экв гидроокиси натрия на 1 г геля молярное соотношение выделенных водородных ионов к сорбированным ионам натрия составляло 0,98 при средней квадратичной ошибке 0,02. Это подтверждает, что силикагель ведет себя как слабокислотный катионообменник.

Кинетические опыты показали, что обмен между гелем в H^+ -форме и ионами уранила, гадолиния, кальция или натрия заканчивается за 5 мин и даже быстрее. С другой стороны, в случае ионов, подвергающихся гидролизу и полимеризации в разбавленных кислых растворах, равновесие достигается гораздо медленнее, по-видимому, из-за того, что полимеризованные ионы диффундируют через гель медленнее. Обмен идет особенно медленно в случае старых растворов или растворов с низкой концентрацией кислоты. Например, в свежеприготовленном растворе плутония(IV) в 0,100 М азотной кислоте равновесный обмен за 30 мин достигает 79%, тогда как через 8 дней в том же растворе и в тех же условиях он составляет только 67%. Для 0,050 М раствора азотной кислоты получили соответственно 74 и 48%.

Те же авторы [39] описали способ разделения циркония, плутония и урана на силикагеле.

Пропускали 50 мл 4 М раствора азотной кислоты, содержащей эти элементы, через колонку размером 100 см \times 0,79 см² со скоростью 3,5 см/ч. Необходимость столь малой скорости была продиктована медленным обменом циркония и плутония. Колонку промывали 4 М азотной кислотой. На этой стадии большая часть циркония была в колонке, а весь плутоний и весь уран — в фильтрате. Цирконий смывали с колонки 0,1 М раствором щавелевой кислоты. Раствор, содержащий плутоний и уран, выпаривали досуха и снова растворяли в 100 мл 0,1 М азотной кислоты. Затем этот раствор снова пропускали через колонку и вымывали 0,1 М азотной кислотой. Теперь весь плутоний, а также незначительное количество циркония, которое попало с колонки в первый фильтрат, оставались в колонке. Плутоний смывали с колонки 4,5 М азотной кислотой, а цирконий оставался на геле. Фильтрат, содержащий уран, доводили до pH 3 при помощи раствора гидроокиси натрия и снова пропускали через колонку. На геле удерживался уран, который смывали затем «сильной кислотой».

Эти же авторы описали подобную методику для отделения плутония от урана и от долгоживущих продуктов распада.

Хотя окись алюминия, приготовленную по способу Брокмана, едва ли можно считать гидроокисью, Найдал и Густафсон [40] нашли, что ее анионообменная емкость составляет 0,17 мг-экв на 1 мл слоя обменника. По их мнению, обмен обуславливается структурными группами $(-AlO)_2Al^+An^-$. Найдал [41] получил прекрасные результаты при определении серы в стали после отделения сульфата от железа и фосфата на колонке с окисью алюминия.

Д.И. Соли многовалентных металлов

Д. И. а. Фосфат циркония

По мнению Крауса с сотр. [36], если бы гидроокись фосфора(V) была нерастворима, ее изоэлектрическая точка была бы очень низкой, а значит, она обладала бы большей катионообменной емкостью и меньшей анионообменной емкостью, чем гидроокиси, рассмотренные в предыдущем разделе. Чтобы использовать положительные свойства несуществующих гидроокисей фосфора для катионного обмена, можно осадить студнеподобное соединение, имеющее формулу $x\text{ZrO}_2 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, т. е. фосфат циркония. Как и предполагалось, это соединение, даже в щелочных растворах, обладает хорошими катионообменными свойствами и очень малой анионообменной способностью. В самом деле, 0,5 М раствор гидроокиси натрия изменяет состав осадка, высвобождая P_2O_5 .

Состав и ионообменные свойства фосфата циркония зависят от метода приготовления и сушки осадка. Так как имеется почти столько же методов приготовления этого соединения, сколько существует исследователей в этой области, нет ничего удивительного, что в литературе встречаются противоречивые утверждения. Тем не менее по следующим важным вопросам не имеется разногласий:

1. Обычно молярное соотношение P/Zr в обменнике не такое, как в исходных реагентах, из которых его приготовили. Это значит, что в процессе приготовления ионообменника цирконий и фосфат не осаждаются полностью.

2. Ионообменник с хорошими свойствами характеризуется некоторым верхним пределом молярного соотношения P/Zr . Если превысить этот предел, при контакте с водой от геля отщепляются фосфат-ионы. Битсле и Пелсмекерс [42] считают, что верхний предел этого соотношения равен 1,67, а Кларифилд и Стайнс [43] — 2,00.

3. Высокое молярное соотношение P/Zr соответствует большей обменной емкости.

4. Высокое молярное соотношение $\text{H}_2\text{O/Zr}$ в ионообменнике, т. е. высокая степень гидратации, способствует быстрому обмену. В этом смысле высушивание фосфата циркония действует так же, как увеличение степени сшитости у ионообменных смол [44]. Фосфат циркония подобен гидроокисям, поскольку тщательная дегидратация и здесь является необратимым процессом.

5. Высокая температура сушки иногда повышает коэффициенты селективности.

6. Температура сушки не оказывает влияния на обменную емкость (мг-экв/г обезвоженного ионообменника), пока дегидрата-

ция не
ионов в
7. Ко
больше,
8. Те
ности на
ных см
Эти у
тых из
Битсл
кония п
нилхлор
различн
энергич
дне, опр
осадком
 P/Zr в н
док водо
мывных
ное соот
ную кат
значения

Номер образца	
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	

Соотно
соотноше
ние в реа
осадках,
данном
 P/Zr в пр
обменная
характер
19—572

ция не достигнет такой величины, что будет мешать диффузии ионов в некоторые участки объема.

7. Коэффициенты селективности фосфата циркония обычно больше, чем у ионообменных смол.

8. Температурные коэффициенты коэффициентов селективности намного больше для фосфата циркония, чем для ионообменных смол.

Эти утверждения стоит теперь рассмотреть на примерах, взятых из литературы.

Битсле и Пелсмекерс [42] готовили образцы фосфата циркония путем добавления по каплям 500 мл 2,2 М раствора цирконилхлорида в 1 М соляной кислоте к 1550 мл фосфорной кислоты различной концентрации в 6 М растворе соляной кислоты при энергичном перемешивании. После того как осадок соберется на дне, определяли количество циркония и фосфора в жидкости над осадком и, таким образом, вычисляли молярное соотношение P/Zr в непромытом осадке. Затем несколько раз промывали осадок водой, сушили при 50 °С и снова промывали, пока рН промывных вод не становилось равным 3—4. Тогда определяли молярное соотношение P/Zr в каждом осадке. Определяли также удельную катионообменную емкость каждого осадка при нескольких значениях рН. Результаты этих исследований обобщены в табл. 48.

Таблица 48

Состав и удельная обменная емкость нескольких образцов
фосфата циркония [42]

Номер образца	Молярное соотношение P/Zr			Удельная катионообменная емкость при			
	■ реагентах	в непромытом осадке	в промытом осадке	рН 3,15	рН 5,75	рН 7,55	рН 9,15
1	3,00	1,84	1,68	2,9	3,5	4,3	4,2
2	2,00	1,75	1,66	2,8	3,7	4,3	4,3
3	1,75	1,68	1,67	2,9	3,6	4,4	
4	1,50	1,48	1,50	2,7	3,3	4,1	4,2
5	1,25	1,24	1,25	1,8	2,6	3,3	3,8
6	1,00	1,04	1,00	1,2	2,0		3,5
7	0,90	0,94	0,94	0,47	1,4	2,5	3,3

Соотношение P/Zr в промытом осадке 3 составляет 1,67 при соотношении в реагентах, равном 1,75. Более высокое соотношение в реагентах (1 и 2) дает большие соотношения в непромытых осадках, но не отражается на промытых осадках. При любом данном рН емкость понижается с уменьшением соотношения P/Zr в промытых осадках. Для данного образца ионообменника обменная емкость возрастает с повышением рН; такое поведение характерно для слабокислотных катионообменников.

Несколько иные результаты получили Клирфилд и Стайнс [43]. Они осаждали образцы фосфата циркония и промывали их, а затем сушили в течение нескольких дней над хлоридом кальция или фосфорным ангидридом. (В оригинальной работе можно ознакомиться с весьма сложными подробностями.) Затем нагревали осадки с обратным холодильником в течение 1—91 ч в 2,6—10 М водном растворе фосфорной кислоты. В результате такой обработки кристалличность осадков повышалась, но состав их мало изменялся. Анализ шести образцов таких ионообменников показал, что молярное соотношение P/Zr составляет 2,01 при средней квадратичной ошибке 0,02. Нагревание до 110 °С приводит к обратимой потере 0,97 моля воды ($\sigma = 0,03$) на 1 моль циркония. Нагревание до 1000 °С вызывает необратимую потерю воды в количестве 2,04 моля на 1 моль циркония при средней квадратичной ошибке 0,08. После обработки хлоридом и гидроокисью натрия содержание натрия в ионообменнике соответствует молярному соотношению Na/Zr , равному 2,01 со средней квадратичной ошибкой 0,02. Эти факты указывают на то, что формула осадка $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. Гидратационная вода теряется обратимо при 110 °С. При 1000 °С образуется пирофосфат циркония ZrP_2O_7 и теряются ионообменные свойства. Теоретически вычисленное значение обменной емкости для вещества с формулой $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ равно 9,9 мг-экв/г.

Влияние степени гидратации ионообменника на скорость обмена показано в табл. 49. Смешивали [45] 1,0 г фосфата цирко-

Таблица 49

Скорость сорбции иона уранила фосфатом циркония [45]

Содержание воды в обменнике, %	Количество сорбированного урана, % к общему содержанию урана			
	15 мин	1 ч	4 ч	24 ч
50	98	99	99	99
10	82	94	96	99

ния в H^+ -форме с 10 мл раствора, содержащего по 0,1 ммоль ионов уранила и водородных ионов, и определяли степень сорбции урана через различные промежутки времени. Молярное соотношение P/Zr в ионсбменнике 1,95; содержание воды контролировали предварительным нагреванием обменника.

Несмотря на более низкие скорости обмена, образцы фосфата циркония с малым содержанием воды иногда в процессах разделения имеют преимущество перед более гидратированными ионообменниками. Причина этого заключается в том, что коэффициенты избирательности могут быть более высокими у менее гидратиро-

ванных ионообменников. Например, по данным Алберти и Конта [44], стронций и цезий лучше разделять на ионообменнике, высушенном при 260 °С, а не при комнатной температуре. Литий и натрий также лучше разделять на силикагеле, высушенном при 260 °С, чем при 50 °С.

Сушка образца фосфата циркония при умеренных температурах приводит к увеличению обменной емкости, если ее выражать в миллиграмм-эквивалентах на грамм влажного геля, так как при частичной дегидратации образуется гель с большим количеством «мономерных единиц» $Zr(HPO_4)_2$ на грамм. На емкость, вычисленную на основе полностью высушенного геля, умеренная сушка не должна оказывать влияния. Применение высоких температур для дегидратации вызывает изменения в структуре геля, что затрудняет диффузию ряда ионов, которые иначе способны к обмену. Кроме того, ортофосфатные группы конденсируются с образованием пирофосфата и с потерей заменяемых водородных ионов, что уменьшает емкость. Эти результаты приведены в табл. 50.

Таблица 50

Обменная емкость [44] фосфата циркония
в отношении калия при pH 2

Температура сушки, °С	Содержание воды в обмен- нике, %	Обменная емкость в расчете	
		на влажное вещество	на сухое ве- щество
50	13,9	0,75	0,87
260	5,3	0,92	0,97
500	2,4	0,40	0,41

Видимое увеличение емкости сухого основания между 50 и 260 °С может быть следствием ошибки в проведении опыта.

Разделение двух (или более) ионов методом ионообменной хроматографии облегчается в случае большого соотношения обоих коэффициентов селективности к обмениваемому иону промывного раствора. В случае щелочных металлов, как было показано в гл. 6, изменения в промывном растворе не отражаются на коэффициентах селективности. Однако все же можно подобрать такой ионообменник, чтобы соотношение коэффициентов селективности, а также соотношение значений S было высоким. Так как коэффициенты селективности заметно изменяются в зависимости от молярной доли любого иона в смоле и так как в элюентной хроматографии берут небольшой образец, наиболее важными значениями коэффициентов селективности являются те, которые применяются, когда ионообменник почти целиком находится в форме иона элюента. В табл. 51 приведены коэффициенты селективности при

Таблица 51

Некоторые коэффициенты селективности при 25 °С

Обменник	Дауэкс 50-X4	Дауэкс 50-X8	Дауэкс 50-X16	Фосфат циркония
E_H	2,7	4,9	11,7	73
E_H^{Rb}	2,3	4,0	8,3	37
Отношение	1,17	1,22	1,41	1,97

25 °С для ионов рубидия и цезия по отношению к водородному иону для нескольких ионообменников при молярной доле водородного иона в смоле, равной примерно 1,00. Значения для фосфата циркония были вычислены по данным Битсле [46], а для дауэкса-50 взяты у Боннера [47]. Из этих данных следует, что для разделения рубидия и цезия предпочтительнее использовать фосфат циркония, который имеет преимущества и в ряде других хроматографических разделений.

Хотя изменения в температуре оказывают небольшое влияние на коэффициенты селективности ионообменных смол, обменное равновесие на фосфате циркония заметно зависит от температуры. Например, коэффициент селективности цезия относительно водорода в условиях, приведенных в последнем разделе, изменяется от 150 при 5 °С до 17 при 72 °С.

Краус с сотр. [36] добился количественного хроматографического разделения щелочных металлов (натрий, калий, цезий) от щелочноземельных (магний, кальций, стронций, барий) на колонке размером 2,0 см × 0,2 см², заполненной фосфатом циркония.

Остеррид [48] применил этот ионообменник для определения следов цезия в горных породах. Он растворил 1 г образца в плавиковой кислоте и удалил избыток ее путем выпаривания с хлорной кислотой. Затем раствор образца был пропущен через ионообменную колонку размером 3,0 см × 0,79 см² и вымыт 150 мл 1,1 М соляной кислоты и 20 мл воды. Из всех катионов и анионов образца только цезий оставался на колонке. Так как Остеррид считал невыгодным вымывать цезий с колонки, он растворил ионообменник в плавиковой кислоте, разбавил раствор и пропустил его через колонку с анионообменником. На колонке задержались все фосфаты и цирконий (в виде ZrF_6^{2-}), а вымылись только плавиковая кислота и фторид цезия. Содержание цезия в вытекшем растворе он определил методом пламенной фотометрии.

При анализе искусственно приготовленных растворов, напоминающих растворы горных пород, всегда удавалось обнаружить

более 90% цезия. Остеррид сообщает о повторных анализах шести горных пород с результатами от 0,8 до 26 ч. на млн. цезия. Для горных пород с малым содержанием цезия средняя квадратичная ошибка составляла 0,07—0,5 ч. на млн., а для пород с более высоким содержанием цезия 6—8%.

Гал и Руварак [49] использовали фосфат циркония для разделения плутония и урана в продуктах распада.

Д.И.6. Другие соли многовалентных металлов

В качестве катионообменников были изучены некоторые другие гелеобразные соединения, в которых титан, олово или сурьма(V) замещены цирконием, а антимолат, арсенат, молибдат или вольфрамат замещены фосфатом. Хотя для специальных целей некоторые из них можно предпочесть фосфату циркония, обычно они не выдерживают сравнения с этим ионообменником в отношении ионообменной емкости и устойчивости к действию кислот и оснований. Например, Арланд и сотр. [45] приготовили фосфат титана по тому же методу, по которому они получали фосфат циркония, заменив соль циркония растворимой солью титана. Молярное соотношение P/Ti было меньше, чем в случае P/Zr . Следовательно, удельная обменная емкость фосфата титана меньше, чем у фосфата циркония.

Краус и сотр. [36] на колонках с вольфраматом циркония разделяли кобальт и железо и пять щелочных металлов, а на молибдате циркония кальций, стронций, барий и радий. Филлипс и Краус [50] использовали антимолат циркония для разделения калия, рубидия и натрия, которые вымываются с колонки в этом же порядке. Кэмпбелл [51] разделил магний, кальций, стронций и барий на колонке с молибдатом циркония. Все эти разделения были количественными.

Иноуэ и сотр. [52] разработали метод разделения различных металлов в продуктах распада.

Если в исследуемом образце не содержится циркония, то пропускают 10 мл раствора образца через колонку с фосфатом олова размером $4,0 \text{ см} \times 0,38 \text{ см}^2$. Затем пропускают через колонку 10 мл воды и вымывают стронций 20 мл 0,5 М раствора хлорида аммония. Однако на колонке остается значительное количество водородных ионов, что может привести к появлению во фракции с цезием примесей урана и редкоземельных элементов. Поэтому через колонку пропускают 10 мл 0,1 М раствора ацетата аммония, а затем 60 мл 3,0 М раствора хлорида аммония. Эти реагенты вымывают весь цезий. После этого 1 М раствором фосфорной кислоты вымывают уран, кривая вымывания которого отличается большим «хвостом». После промывания колонки 70 мл фосфорной кислоты на колонке остается еще около 8% урана, но его концентрация в выходящем растворе настолько мала, что исследователи заменили промывной раствор на 5 М азотную кислоту. Около 60 мл этого раствора вымывают все редкоземельные элементы с небольшой примесью урана. Метод значительно усложняется, если в исследуемом образце присутствует цирконий.

Д. III. Соли гетерополикислот

Фосфомолибдат аммония — самая известная соль гетерополикислот. Хотя обычно формулу пишут в виде $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, фактически состав ее несколько варьирует. Так, иногда на один атом фосфора может приходиться больше или меньше 12 единиц MoO_3 и больше или меньше трех молекул гидратационной воды. Кроме того, часть ионов аммония может быть замещена водородом или другими ионами. Например, Кртил [53] нашел, что состав одного из осадков соответствует формуле $(\text{NH}_4)_{2,38}\text{H}_{0,62}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 9,3\text{H}_2\text{O}$. Катионообменные свойства фосфомолибдата аммония зависят от способности других катионов замещать ион аммония со скоростью того же порядка, что и для ионообменных реакций обычных смол.

Существуют нерастворимые соли гетерополикислот, в которых центральный атом фосфора замещен мышьяком или кремнием или в которых атомы молибдена замещены полностью или частично вольфрамом. Для осаждения аниона гетерополикислоты можно использовать такой катион, как таллий(I), или ионы алкиламмония. Многим из этих солей также присущи интересные ионообменные свойства.

Бродбанк с сотр. [54] изучал фосфомолибдаты калия, рубидия, цезия, аммония и алкиламмония в отношении их ионообменных свойств и растворимости. Он пришел к заключению, что ни одно из этих соединений не имеет преимуществ перед солью аммония.

Высокая избирательная способность некоторых солей гетерополикислот в отношении сильных щелочных металлов показана в табл. 52. Помимо очень высокого сродства к цезию, фосфомолибдат аммония имеет еще два других преимущества [55]: 1) он обладает самой низкой растворимостью и 2) изменения в методике приготовления мало влияют на его свойства. Для сравнения в таблице приведены большие различия между двумя препаратами соли мышьякмолибденовой кислоты.

При разделении следов цезия и рубидия на фосфомолибденовольфраматах аммония (табл. 52) кривая зависимости $\log D$ от \log концентрации нитрата аммония имеет линейный характер с тангенсом угла наклона почти равным теоретическому значению — 1,00. Это указывает на то, что сорбция щелочных металлов этими соединениями действительно представляет собой ионообменный процесс. Влияние азотной кислоты на величину D при постоянных концентрациях нитрата аммония незначительно при условии, что концентрация водородных ионов меньше 2М. Это доказывает, что водородный ион почти не влияет на процесс обмена, пока его концентрация ниже 2 М.

Таблица 52

Коэффициенты распределения следов катионов в 0,1 М
растворе нитрата аммония

Формула обменника (приблизительная) ^{а)}	Коэффициенты распределения и средняя квадратичная ошибка			Литера- тура
	цезий	рубидий	калий	
$(\text{NH}_4)_3\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}$ ^{б)}	4160 ± 40	187 ± 1		55
$(\text{NH}_4)_3\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}$ ^{б)}	1178 ± 12	$62,6 \pm 1,0$	$5,6 \pm 1,2$	55
$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	5500 ± 60	192 ± 1	4	55
$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_8\text{W}_4\text{O}_{40}$	4100			56
$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}$	3200			56
$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_4\text{W}_8\text{O}_{40}$	2700			56
$(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	3500 ± 20	136	$5,0 \pm 0,6$	55
Дауэкс-50	62	52	46	55

а) Не учитывается гидратационная вода.

б) Оба образца, по-видимому, получены одним ■ тем же методом, но различными лицами.

Осадок солей гетерополикислот состоит из очень мелких кристаллов, поэтому растворы проходят через колонку с этими ионообменниками слишком медленно. Раньше к ионообменникам примешивали примерно равное количество асбеста. Смит [57] удалось получить довольно крупнокристаллический осадок. Он осторожно измельчал кристаллы фосфорномолибденовой кислоты, чтобы разрушить агрегаты, и затем помещал эти кристаллы в 1 М водный раствор нитрата аммония. Перед тем, как перейти в раствор, кристаллы превращались в нерастворимую соль аммония. Микроскопическое исследование при слабом увеличении показало, что кристаллы кислоты превратились в кристаллы аммониевой соли такого же размера и формы. Однако, так как аммониевая соль не изоморфна свободной кислоте, при сильном увеличении обнаружено, что каждая частица фосфомолибдата аммония состоит из агрегата гораздо меньших кристаллов. Эти агрегаты отличаются достаточной механической прочностью, чтобы их можно было использовать в колонках, и скорость потока при этом вполне приемлема. Смит исследовал методом ситового анализа один образец приготовленного им фосфомолибдата аммония и нашел, что 52% приходится на частицы размером 40—80 меш.

В соли гетерополикислоты подвергаются обмену не все ионы аммония. Например, теоретически вычисленная по формуле $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обменная емкость равна 1,57 мг-экв/г, одна-

ко наблюдаемые [58] значения этих емкостей, определенные по разделению рубидия и цезия, колеблются между 0,84 и 1,22. Предполагают [58], что обмен происходит между негидратированными ионами и что после того, как достаточное количество больших катионов этих щелочных металлов войдет в кристалл, каналы закроются, и это помешает дальнейшему обмену. Аналогично теоретическая ионообменная емкость фосфовольфрамата таллия равна 0,86 мг-экв/г, а определенная экспериментально колеблется от 0,11 до 0,50 мг-экв/г.

Д.III.a. Применение ионообменников из гетерополикислот

Ряд хроматографических разделений был выполнен на очень коротких колонках (3—12 см) с ионообменниками на основе гетерополикислот. Сюда относятся использование фосфомолибдата аммония для разделения натрия и калия [58], рубидия и цезия [58, 60], стронция и иттрия [61] и кадмия и индия [61], а также применение $(\text{NH}_4)_{2,55}\text{H}_{0,45}\text{PMo}_4\text{W}_8\text{O}_{40} \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ для отделения рубидия от цезия [56]. Почти во всех случаях разделения кривые вымывания характеризуются значительными «хвостами». Кроме того, кривые для натрия и иттрия имеют по два пика, причем второй появляется в каждом случае после увеличения концентрации промывного раствора. Эта аномалия, по-видимому, объясняется малыми скоростями ионообмена.

Бродбанк и сотр. [62] использовали фосфомолибдат аммония для определения цезия-137 в дождевой воде. Они подкислили азотной кислотой 1 л образца и пропустили его через слой ионообменника, помещенного на бумажный фильтр в разборной воронке Бюхнера диаметром 2,8 см. После высушивания ионообменника радиоактивный цезий определяли при помощи счетчика.

Карон и Сугихара [59] определяли радиоактивный цезий в образцах, содержащих другие продукты распада, используя для этого фосфовольфрамат таллия.

Они пропускали образец, растворенный в 2 л (или более) азотной кислоты по меньшей мере 0,4 М концентрации, через колонку ионообменника, смешанного с бумажной кашицей. Затем 90 мл 0,005 М раствора нитрата таллия в 4 М азотной кислоте вымывали все катионы, кроме цезия. Цезий вымывали 90 мл 0,15 М раствора нитрата таллия также в 0,4 М азотной кислоте. Эту фракцию обрабатывали хлором, чтобы окислить таллий до трехвалентного состояния, после чего доводили раствор соляной кислотой до 3 М концентрации и пропускали через колонку с дауэксом-1 для удаления таллия. В вытекшем из колонки растворе определяли цезий с помощью счетчика.

Д.IV. Молекулярные сита

Некоторые цеолиты отличаются необычным свойством сохранять всю первоначальную кристаллическую структуру после дегидратации. К сожалению, такие природные цеолиты встре-

чаются только в малых количествах; однако можно синтезировать цеолиты с такими же свойствами. Если такие цеолиты дегидратировать, внутри кристаллов образуются пустоты, которые до этого были заняты водой. Эти внутренние пустоты, которые, однако, не следует смешивать со свободным объемом между кристаллами, составляют примерно 25% объема кристаллов.

Поверхность кристалла обладает значительной сорбционной способностью, особенно в отношении полярных и поляризуемых молекул. Из-за огромного количества внутренних пустот дегидратированные (или активированные) цеолиты имеют очень большую удельную поверхность (около $600 \text{ м}^2/\text{г}$), причем почти целиком это внутренняя поверхность. Поэтому такие цеолиты отличаются очень высокой сорбционной способностью. Конечно, внутренние пустоты могут быть заполнены жидким сорбатом, даже если кристалл находится в равновесии с парами сорбата.

Дегидратированные цеолиты обладают еще и другими, очень необычными и очень ценными свойствами, что можно пояснить при беглом рассмотрении кристаллической структуры молекулярных сит Линде типа 4А. Каждая внутренняя пустота, грубо говоря, имеет сферическую форму диаметром $11,4 \text{ \AA}$. Каждая отдельная пустота сообщается с соседними или с поверхностью кристалла посредством «окон», представляющих собой кольцо из восьми атомов кислорода диаметром $4,2 \text{ \AA}$. Поэтому такой цеолит может сорбировать (за исключением незначительных количеств на поверхности кристалла) только вещества, молекулы которых достаточно малы и могут продиффундировать через «кислородные» кольца. По этой причине дегидратированные цеолиты называют молекулярными ситами. Молекулярные сита другого типа имеют окна иного диаметра и поэтому могут сорбировать молекулы других размеров.

Обмениваемым катионом молекулярных сит типа 4А является натрий. Некоторые ионы натрия удерживаются электростатическими силами вблизи атомов кислорода, вследствие чего образуются окна между пустотами. Поэтому диффузии молекул сорбата внутрь пустот мешает присутствие обменивающихся ионов. Если заменить ионы натрия на более крупные ионы калия, то эффективный размер окон уменьшится (здесь речь идет о радиусах негидратированных ионов). Если часть ионов натрия заменить на вдвое меньшее количество ионов кальция такого же приблизительно диаметра, то размеры окон увеличатся.

В табл. 53 представлены некоторые виды молекулярных сит Линде с перечнем ряда соединений, которые они сорбируют [63]. Разумеется, любое соединение, не пропускаемое данным типом молекулярных сит, не будет пропускаться ситами меньшего диаметра. Тем не менее вещества, указанные как несорбирующиеся, в незначительной степени сорбируются на внешней поверхности

Таблица 53

Молекулярные сита Линде

Тип сита	Приблизительная формула гидратированного цеолита	Критический диаметр, Å	Несорбирующиеся вещества ^{а)}
13X	$\text{Na}_{26}\text{Ca}_{30}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106} \cdot 276\text{H}_2\text{O}$	10	$\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9)_3$
10X	$\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106} \cdot 276\text{H}_2\text{O}$	9	$\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
5A	$\text{Na}_4\text{Ca}_4(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	5	Изопарафины, циклические соединения с четырьмя и более атомами в цикле
4A	$\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	4	n-Бутанол, бутен, пропан и более высокие гомологи, циклопропан
3A	$\text{Na}_4\text{K}_8(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	3	C_2H_4 , C_2H_6 , O_2

^{а)} На всех типах сит сорбируются H_2O , CH_3OH и CO_2 .

кристаллов и на глине, которую в количестве 20% используют в качестве связующего для мелких кристаллов, чтобы получить гранулы. В табл. 54 численно показана резкая разница в сорбции, вызываемая небольшим изменением в структуре сорбата или обмениваемого катиона молекулярных сит [64].

Таблица 54

Сорбция некоторых соединений безводными цеолитами

Цеолит	Форма	Сорбция безводным цеолитом, г/100 г		
		n-гексан	3-метилпентан	вода
A	K	0,2	0,2	22,2
A	Na	0,4	0,3	28,9
A	Ca	12,6	0,2	30,5
ZK-4	K	0,4	0,2	19,5
ZK-4	Na	12,5	0,2	24,8

Смесь газов или паров с молекулами различных размеров можно легко разделить при пропускании их через серию молекулярных сит, подобранных таким образом, чтобы только самые мелкие молекулы сорбировались первым цеолитом, самые мелкие из оставшихся — вторым цеолитом и т. д. Затем сорбированные соединения можно десорбировать, применяя для этого вакуум или поток инертного газа, например гелия, в условиях

повышенных температур. Большинство молекулярных сит устойчивы вплоть до 500 °С.

Так как цеолиты сильно притягивают воду, они являются прекрасными осушителями для газов, паров и жидкостей. Сильно полярные молекулы воды сорбируются раньше органических соединений, даже если органические молекулы достаточно малы, чтобы войти в пустоты цеолита.

Молекулярные сита используются также в качестве неподвижной фазы в газoadсорбционной хроматографии. В этой роли они действуют просто как сорбенты, но не сорбируют проходящие газы по ситовому эффекту.

Д.V. Другие неорганические ионообменники

Ранее упоминалось (гл. 1, разд. А), что натрий в анальциме $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ полностью замещается калием, если минерал выдержать в горячем растворе хлорида калия в течение 3 мес. Баррер и Саммон [65] приготовили анальцим в Ag^+ -форме путем нагревания синтетического анальцима с десятикратным по весу количеством нитрата серебра при 225 °С в течение 4 ч. Таким образом, они отделили силикат от растворимых в воде солей и повторили еще раз обработку. Исследование при помощи рентгеноспектроскопии показало, что продукт имеет такую же структуру, что и содержащий натрий анальцим.

Эти авторы использовали полученный материал для количественного разделения натрия и цезия путем следующей реакции обмена:



В условиях опыта цезий не обменивался. Они нагревали 334,2 мг (1,095 ммоль) анальцима, замещенного на серебро, 35,7 мг (0,611 ммоль) хлорида натрия, 51,7 мг (0,307 ммоль) хлорида цезия и 2 мл воды в запаянной ампуле при 95 °С в течение 18 ч. Смесь отфильтровывали, остаток промывали и фильтрат упаривали досуха. Остаток после упаривания весил 52,8 мг. Вычитая из него вес хлорида цезия и поправку на холостой опыт, равную 1,4 мг ($\sigma = 0,3$), которая учитывает главным образом растворение стекла, нашли, что количество хлорида натрия, оставшегося после обменной реакции, составляет 0,3 мг. Так как это количество равно нулю в пределах ошибки опыта, авторы пришли к заключению, что с серебром обменялся натрий, а не цезий. Этот вывод подтвердился четырьмя аналогичными опытами.

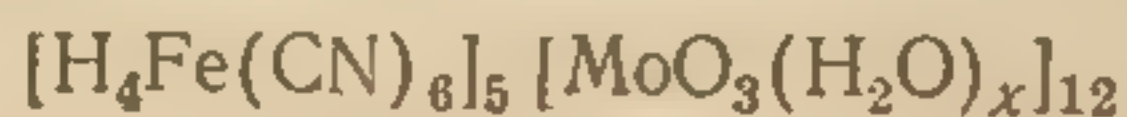
В десяти подобных опытах, которые отличались от предыдущих только отсутствием хлорида натрия в исходной смеси, из силиката выделили 1—6% ионов серебра и осадили в виде хло-

рида. Однако между ионами серебра и ионами водорода происходил обмен



Негидратированный ион цезия из-за больших размеров не может проникнуть в структуру анальцима. Поэтому Баррер [65] считает серебрянный анальцим ионным ситом.

Изучались также возможности использования ферроцианидов ряда металлов в качестве катионообменников [66—68]. Наиболее перспективными из них оказались соединения, которые отвечали формулам [69, 7]



и



Оба эти соединения, особенно первое, отличаются необычно высокой избирательностью в отношении цезия; их коэффициенты распределения в 1 М азотной кислоте равны $3,5 \cdot 10^4$ и $5,1 \cdot 10^3$ соответственно. Хайс и Битсле пропустили 2 М раствор азотной кислоты, содержащий небольшие количества серной, фосфорной и молибденовой кислот и следующие катионы: UO_2^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ce^{3+} , Sr^{2+} и Cs^+ (общая концентрация ионов металлов 0,85 М), через слой ферроцианидного ионообменника с молярным отношением $\text{Mo/Fe} = 2$. Концентрация цезия 0,0046 М. В выходящем растворе не было обнаружено цезия, даже когда объем его достиг 82 объемов ионообменника [69].

Филлипс и Краус [71] осаждали сульфид кадмия, приливая сульфид аммония к нитрату кадмия. Промытым осадком они заполнили колонку и пропустили через нее соли металлов. Оказалось, что соли меди вытесняют кадмий в колонке в соотношении моль на моль. Серебро и ртуть(II) вытесняют 1 моль кадмия на 2 моля. В случае солей ртути(II) такой неожиданный результат, вероятно, можно объяснить образованием соли $\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$. Теоретическая емкость ионообменника равна 14 мг-экв/г. Даже если 0,052 М раствор нитрата меди в 0,004 М азотной кислоте пропускать через колонку (1,4 см) со скоростью 5 см/мин, 70% кадмия вытесняется с колонки в средней точке кривой вымывания меди.

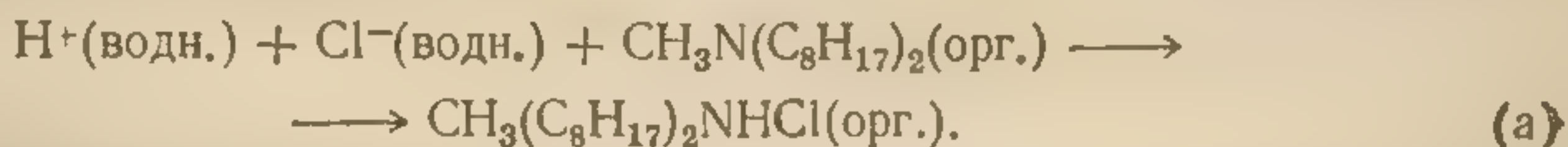
Лизер и Хильд [72] частично превратили силикагель в силикат бария путем обработки водным раствором хлорида бария. После промывки геля силикат бария перевели в сульфат при помощи разбавленной серной кислоты. Продукт содержал около 35% сульфата бария, и удельная поверхность его была в 10 раз больше, чем у сульфата бария, осажденного обычным способом. Через колонку (15 см \times 1 см²), заполненную полученным сульфатом бария, пропускали со скоростью 1 см/мин растворы 0,018 М по кальцию, 0,005 М по магнию и более концентрированные растворы

натрия, причем во всех растворах содержался радиоактивный стронций. Колонка удерживала весь стронций и немного кальция, а магний и натрий пропускала. Железо(III) и иттрий сорбировались на колонке, очевидно, в виде основных солей.

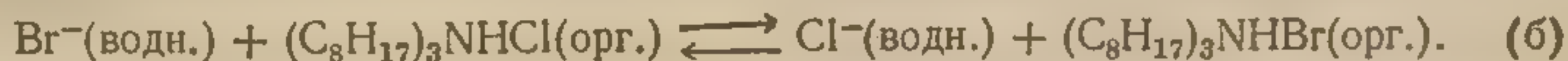
Е. ЖИДКИЕ ИОНООБМЕННИКИ

Е.1. Жидкие анионообменники

Смит и Пейдж [73] использовали амины с длинной цепью, растворенные в органических жидкостях, например в хлороформе или нитробензоле, для избирательного экстрагирования кислот из водных растворов



Обозначения «водн.» и «орг.» показывают, что вещества находятся в водной или органической фазе. По аналогии с сорбцией кислот слабоосновными анионообменными смолами наблюдается увеличение выхода экстракции различных кислот с увеличением констант ионизации. Сходство между аминами, как анионообменниками, и смолами проявляется в следующих реакциях:



Кроме того, амины могут экстрагировать металлы в виде анионных комплексов, как, например, $\text{Th}(\text{NO}_3)_6^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$, FeCl_4^- и CuCl_4^{2-} . Благодаря этим свойствам такие амины названы жидкими анионообменниками.

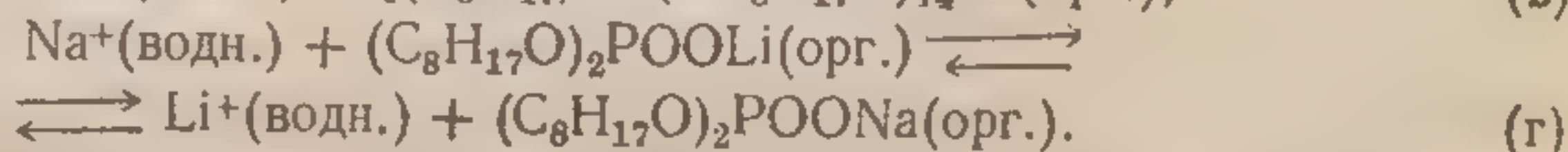
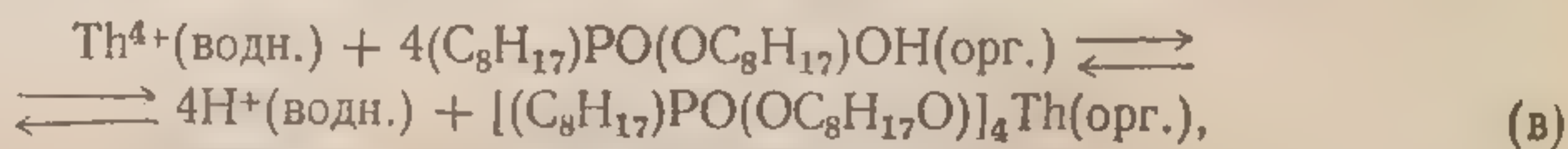
Используемые для обменных целей амины обычно состоят из 18—27 углеродных атомов и могут быть первичными, вторичными и третичными [74]. В первичных и вторичных аминах к соседнему с азотом углеродному атому подсоединены одна или две углеродные цепочки. Алифатические амины используются чаще ароматических. Четвертичные соединения аммония также могут служить жидкими анионообменниками, но применение их менее желательно, так как они легче растворяются в воде и склонны давать эмульсии при смешивании двух фаз.

Часто используют два продукта, известные под названием амберлит LA-1 и амберлит LA-2. Они представляют собой смесь нескольких близких по составу соединений. Амберлит LA-1 это — додеценил-(триалкилметил)-амин $\text{RR}'\text{R}''\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, а амберлит LA-2 — лаурил-(триалкилметил)-амин $\text{RR}'\text{R}''\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3$. В обоих продуктах три алкильные группы R, R' и R'' имеют в общей сложности 11—14 атомов углерода.

Е.11. Жидкие катионообменники

Кислоты, нерастворимые в воде и растворимые в органических растворителях, могут служить жидкими катионообменниками. В большинстве случаев используют сложные диалкиловые эфиры фосфорной кислоты и моноалкиловые эфиры алканфосфоновых кислот. Общее число атомов углерода в них обычно 10—17.

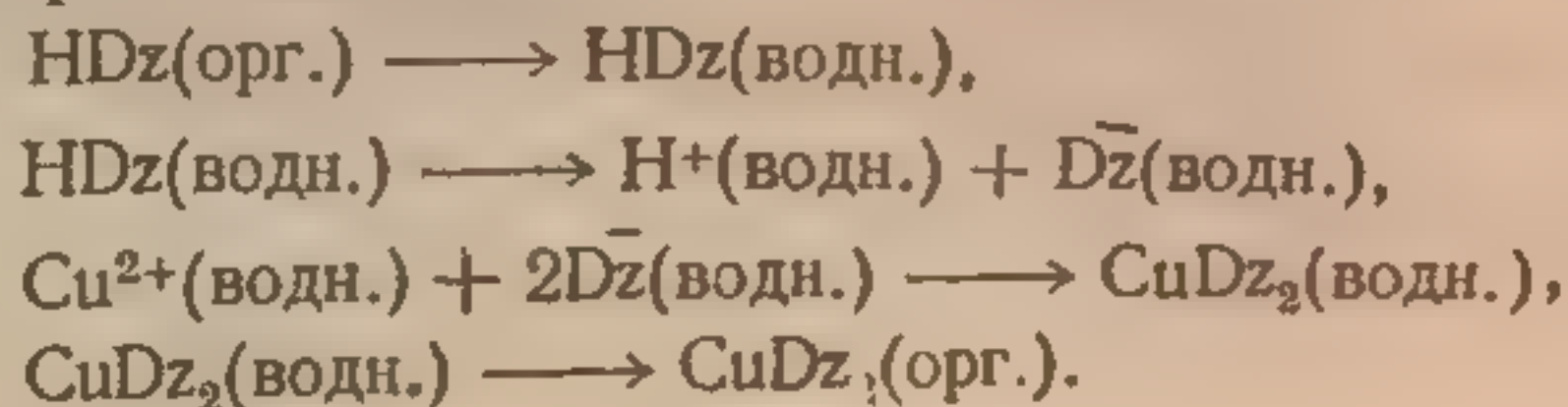
Несмотря на то что фактически катионообменные реакции протекают значительно сложнее, при помощи следующих упрощенных уравнений можно показать формальное сходство между жидкими катионообменниками и смолами:



Большинство процессов ионного обмена в жидкостях независимо от вида участвующего в них иона заключается в том, что один вид ионов проходит через поверхность раздела жидкость — жидкость, а в обратном направлении через ту же границу движется эквивалентное количество одинаково заряженных ионов. Несмотря на то что сорбцию уксусной кислоты жидким анионообменником в свободной основной форме можно рассматривать как перенос только неионизованных молекул через поверхность раздела, считают, что такая сорбция — пример жидкостного ионного обмена.

Во всех примерах жидкостного ионного обмена происходит перенос некоторых веществ, обычно ионов, через поверхность раздела жидкость — жидкость, и поэтому их можно отнести к более общей категории экстракции из жидкости жидкостью. С другой стороны, все случаи экстракции жидкостью из жидкости не включают жидкостной ионный обмен. Например, классический метод отделения железа(III) от большинства других металлов путем встряхивания с эфиром раствора металлов в 6 М соляной кислоте состоит в экстракции незаряженного комплекса HFeCl_4 (вероятно, сольватированного), но в обратном направлении через поверхность раздела не происходит переноса какого бы то ни было растворенного вещества.

Во многих случаях трудно решить, является ли данный процесс экстракции примером жидкостного ионообмена или нет. Рассмотрим, например, экстракцию меди(II) раствором дитизона HDz в четыреххлористом углероде. Можно считать, что процесс проходит через четыре стадии:



Так как, согласно этому механизму, не происходит переноса ионов, этот процесс можно классифицировать как экстракцию жидкостью из жидкости. Однако если скомбинировать эти четыре реакции, то общую реакцию



можно отнести к жидкостному ионообмену.

Е. III. Требования, предъявляемые к жидким ионообменникам

Хорошие жидкие ионообменники должны иметь следующие свойства [74]:

Плохая растворимость в воде. Амины или кислоты, хорошо растворимые в воде, дают большие потери при применении их в крупных масштабах или в противоточных процессах. Растворимость в воде можно уменьшить, если увеличить число атомов углерода в амине, однако при этом возрастает молекулярный вес и поэтому понижается обменная емкость. Большинство сульф- и карбоновых кислот слишком растворимы, чтобы их можно было применять в качестве жидких ионообменников.

Высокая ионообменная емкость. Так как обычные анионообменники имеют в молекуле только одну функциональную группу, ионообменная емкость обратно пропорциональна молекулярному весу.

Хорошая растворимость в смешивающемся с водой органическом растворителе. Очень редко используют жидкие ионообменники в неразбавленном виде; их почти всегда растворяют в органических растворителях, называемых разбавителями. Концентрация таких растворов обычно от 2 до 12%. В отсутствие органического разбавителя часто сталкиваются с рядом трудностей: а) с образованием трех жидких фаз или осадка, б) с образованием эмульсии и в) со значительными потерями жидкого ионообменника из-за его растворимости в водной фазе. Чаще всего для разбавления используют керосин, бензин, толуол, ксилол и хлороформ.

Высокая селективность. Преимущества ее вполне понятны.

Низкая стоимость. Это имеет меньшее значение в аналитической практике, чем при использовании в промышленности.

Устойчивость. В этом отношении не существует трудностей, кроме случаев использования совместно с сильными окислителями.

Низкая поверхностная активность. Высокая поверхностная активность приводит к образованию эмульсий, из-за чего затрудняется разделение двух фаз. Поэтому нежелательно использование четвертичных солей аммония, карбоновых кислот и сульфокис-

лот. Устойчивость эмульсий можно уменьшить путем добавления к разбавителю нескольких процентов спирта или кетона с длинной цепью.

Е.IV. Сравнение с ионообменными смолами

Жидкие ионообменники обладают рядом преимуществ по сравнению с ионообменными смолами.

Более высокая селективность. Последовательность избирательной способности жидких ионообменников можно вообще предсказать исходя из такого же ряда аналогичных ионообменных смол. Например, последовательность избирательной способности амберлитов LA-1 и LA-2 в керосине следующая: $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > > \text{CH}_3\text{COO}^-$. Однако коэффициенты селективности обычно гораздо больше для жидких ионообменников. Кроме того, коэффициент активности амина или кислоты в отношении данной пары ионов может изменяться при замене разбавителя или изменении концентрации органического раствора.

Более высокая скорость обмена. В органическом растворе жидкого ионообменника диффузия протекает с большей скоростью, чем в набухшей ионообменной смоле. Это приводит к большей скорости обменных реакций. Если жидкий ионообменник (сорбированный на инертном пористом носителе) использовать в качестве неподвижной фазы в хроматографии для разделения следов, то число теоретических тарелок на 1 см высоты колонки обычно бывает больше, чем в колонке с ионообменными смолами (см., например, разд. E.VI этой главы).

Отсутствие внутренней воды. Если ион, сорбированный в колонке с ионообменной смолой, вымывать соответствующим раствором, то объем фильтрата, содержащего данный ион, равен объему раствора, необходимому для вымывания этого иона, плюс внутренний объем колонки. За исключением хроматографических разделений, в случае жидких ионообменников не происходит разбавления внутренней водой.

Отсутствие трудностей при исследовании суспензий. Если раствор, содержащий суспендированное твердое вещество, пропускать через ионообменную колонку, то колонка забьется. Если же суспендированное вещество имеет размеры коллоидных частиц, то оно не забьет колонку, но «отравит» ионообменную смолу (скорость обмена уменьшается из-за оседания частичек на поверхности шариков смолы). Ни одного из этих осложнений не встречается при работе с жидкими ионообменниками.

Легкость осуществления противоточных процессов. Хотя настоящие противоточные методы (при которых ионообменник и водный раствор перемещаются в колонке в противоположных направлениях) можно осуществить как с ионообменными смолами,

так и с
этому ме
Более
[75] прог
с двумя
амберлита
нениям в
ния коли
через орга
бавленных
чем анало
в десятки
измерили
ми мембра
Недостат
растворимо
потерях ам
амберлит I
(2-этилгекс
дались [78]
колонке с
предварител
в свойствах
дкого ионо
Об обра
вости эмуль

Экстракц
с длинной
обмен посред
просто, как
даже обобщен
ных для выяс
или комплекс
ходят за рамк
гие статьи, в
Еще до 196
ры аминов с
экстрагируют
растворов, чем
20—579

так и с жидкими ионообменниками, с последними работать по этому методу гораздо легче.

Более высокая избирательная проницаемость. Соллнер и Шин [75] пропускали постоянный электрический ток через ячейки с двумя водными растворами, разделенными 20%-ным раствором амберлита LA-2 в бензоле, ксилоле или нитробензоле. По изменениям в концентрации водных растворов они вычислили отношения количества анионов к количествам катионов, прошедших через органический растворитель. За исключением сильно разбавленных водных растворов, эти соотношения были больше, чем аналогичные соотношения для мембран из ионообменных смол в десятки и даже несколько тысяч раз. Боннер и Ланней [76] измерили мембранный потенциал ячеек с жидкими ионообменными мембранами.

Недостатком жидких ионообменников является их заметная растворимость в воде. Браун с сотр. [77] сообщает о следующих потерях аминов в миллиграммах на 1 л серной кислоты (рН 1,0): амберлит LA-1 12; 1-(3-этилгексил)-4-этилоктиламин 20; *трис*-(2-этилгексил)-амин 1500. Изменения в свойствах колонок наблюдались [78] после 20 вымываний редкоземельных элементов на колонке с ди-(2-этилгексил)-фосфатом, нанесенным на диатомит, предварительно обработанный силиконом. Вероятно, изменение в свойствах было вызвано потерей некоторого количества жидкого ионообменника.

Об образовании эмульсий и о способе понижения устойчивости эмульсии говорилось в предыдущем разделе.

Е. V. Теория

Е. V. а. Теория жидких анионообменников

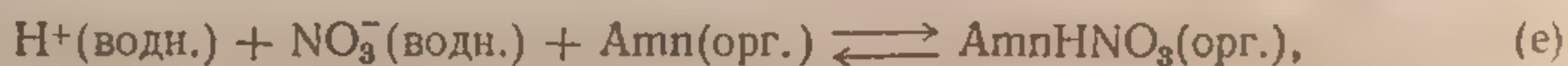
Экстракция кислот из водного раствора раствором амина с длинной цепью в органическом растворителе и ионный обмен посредством жидких ионообменников не протекают так просто, как это показывают уравнения (а) и (г). Обсуждение и даже обобщение огромного количества исследований, проведенных для выяснения механизма экстракции и природы соединения или комплекса иона, экстрагируемого в органическую фазу, выходят за рамки этой книги. Здесь будут рассмотрены лишь немногие статьи, в которых освещались эти вопросы.

Еще до 1962 г. некоторые исследователи заметили, что растворы аминов с длинной цепью в органических растворителях экстрагируют большее количество азотной кислоты из ее водных растворов, чем это можно объяснить реакцией

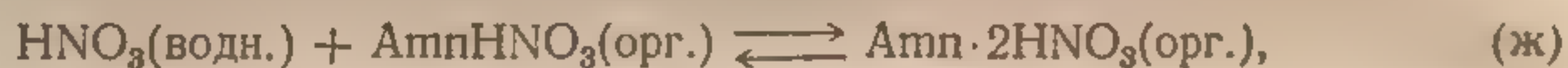


где Amp означает первичный, вторичный или третичный амин. Относительно механизма экстракции избытка кислоты существуют большие разногласия. Тщательно проделанная работа Кертеса и Платцнера [79] внесла некоторую ясность в этот вопрос. Они встряхивали 0,89 М растворы амберлита LA-1 в четыреххлористом углероде с равными объемами разбавленной азотной кислоты различной концентрации в продолжение различного времени. Затем определяли общую концентрацию нитрата в органической фазе. Эта концентрация зависела не только от исходной концентрации амина в органической фазе, но также от продолжительности встряхивания. Относительные различия между количествами, экстрагированными за 1 и за 7 дней при спокойном встряхивании, в некоторых случаях доходили до 6%. Энергичное встряхивание в течение 15 мин всегда давало промежуточные результаты. Исследователи определили вязкость органической фазы сразу же после 15-минутного энергичного встряхивания и разделения фаз, а также через некоторое время после этого. Вязкость увеличивалась на 20% в течение пяти дней, что указывает или на медленное окисление некоторых органических компонентов экстрагированной азотной кислотой, или на медленную реакцию с различными экстрагированными веществами.

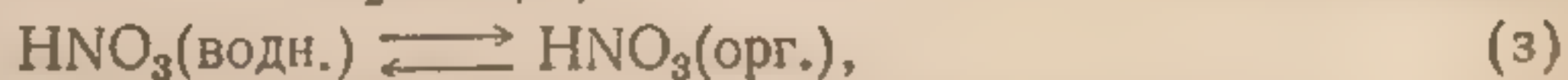
В следующих опытах эти исследователи после энергичного встряхивания смеси в течение 15 мин быстро (насколько это было возможно) разделяли фазы и анализировали их. Общая концентрация нитрата в четыреххлористом углероде позволяет думать, что осуществляются следующие три равновесные реакции:



$$K_1 = 3,8 \cdot 10^5,$$



$$K_2 = 1,8,$$



$$K = 0,10,$$

где Amp — амин; $\text{HNO}_3(\text{водн.})$ относится к неионизованной азотной кислоте (или ионной паре) в водной фазе. Концентрации этих веществ рассчитали по данным спектров комбинационного рассеяния света [80]. $\text{HNO}_3(\text{орг.})$ относится к неионизованной азотной кислоте (или ионной паре) в органической фазе, экстрагированной при помощи AmpHNO_3 или $\text{Amp} \cdot 2\text{HNO}_3$ в органическом растворителе. Сам четыреххлористый углерод не экстрагирует азотную кислоту из водного раствора.

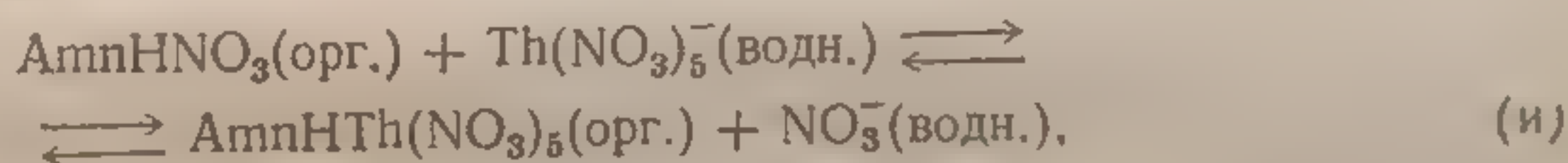
Дополнительное доказательство тому, что азотная кислота в органической фазе существует в трех состояниях, дали измерения вязкости органической фазы. Зависимость вязкости от отношения общего содержания нитрата к общему содержанию амина в органической фазе выражается тремя прямыми линиями, ко-

которые пересекаются при отношениях 1,0 и 2,0. Это указывает на то, что почти весь нитрат переходит в органическую фазу по реакции (е), пока эта реакция практически не закончится. Затем идет почти исключительно реакция (г), пока и она не закончится. Наконец, протекает реакция (ж). Более того, кривая зависимости электропроводности органической фазы от молярного соотношения общего содержания нитрата к общему содержанию амина в этой фазе совпадает с осью абсцисс вплоть до соотношения 1,0, а затем поднимается вверх. Это показывает, что AmnHNO_3 гораздо более слабый электролит, чем $\text{Amn} \cdot 2\text{HNO}_3$.

Система усложняется, если в качестве разбавителя вместо четыреххлористого углерода использовать бензол, так как сам бензол экстрагирует заметные количества азотной кислоты из концентрированных водных растворов. Например, при равновесии с 6,10 и 14,35 М водными растворами азотной кислоты концентрация ее в бензоле [81] будет $6,7 \cdot 10^{-3}$ и 0,26 М соответственно. Однако Кертес и Платцнер [79] нашли, что система с бензолом в качестве разбавителя ведет себя аналогично системе с четыреххлористым углеродом при минимальных изменениях в значениях K_1 и K_2 , при условии введения поправки для концентрации азотной кислоты, которую экстрагировали в отсутствие амина.

Несмотря на усложнения, внесенные реакциями (ж) и (з), для большинства целей аналитической химии достаточно написать уравнение (е), чтобы представить, как происходит экстракция азотной кислоты амином в органическом растворителе.

Для экстракции тория из водного раствора нитрата тория и азотной кислоты с помощью органического раствора нитрата амина, согласно реакции



можно написать, что

$$K = \frac{[\text{AmnHTh}(\text{NO}_3)_5]_{\text{орг}} [\text{NO}_3^-]_{\text{водн}}}{[\text{AmnHNO}_3]_{\text{орг}} [\text{Th}(\text{NO}_3)_5^-]_{\text{водн}}}$$

Коэффициент распределения тория между двумя фазами

$$C = \frac{[\text{AmnHTh}(\text{NO}_3)_5]_{\text{орг}}}{[\text{Th}(\text{NO}_3)_5^-]_{\text{водн}}}$$

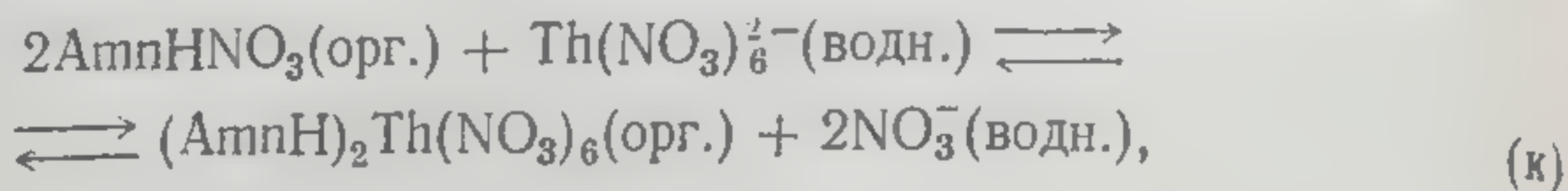
Если были взяты равные объемы обеих фаз, то тогда

$$K = C [\text{NO}_3^-]_{\text{водн}} / [\text{AmnHNO}_3]_{\text{орг.}}$$

Если в серии процессов экстракции концентрация нитрат-иона в водной фазе остается постоянной на уровне k , а концентрация нитрата амина в органической фазе изменяется, то последнее уравнение приобретает вид

$$\log C = \log K - \log k + \log [\text{AmnHNO}_3]_{\text{орг.}} \quad (99)$$

С другой стороны, если экстракция протекает по реакции



аналогичное производное дает

$$\log C = \log K - \log k + 2\log [\text{AmnHNO}_3]_{\text{орг.}} \quad (100)$$

Следовательно, в серии экстракций при постоянной концентрации нитрат-иона в водной фазе зависимость экспериментальных значений $\log C$ от логарифма концентрации нитрата амина должна иметь линейный характер с тангенсом угла наклона 1 или 2 сообразно тому, по какой реакции [(и) или (κ)] идет экстракция. Вообще тангенс угла наклона кривой $\log C$ относительно логарифма концентрации жидкого ионообменника при постоянной концентрации комплексообразующего аниона показывает число молекул ионообменника, ассоциированных с одним атомом металла в экстрагируемом соединении.

Кедер с сотр. [82] опубликовал данные о коэффициентах распределения актинидов между растворами три-*n*-октиламина в ксилоле и в разбавленной азотной кислоте. Как было сказано выше, возможную формулу экстрагированных веществ можно определить по кривой зависимости $\log C$ от логарифма концентрации амина при постоянной концентрации азотной кислоты. Разброс точек, полученных опытным путем, таков, что тангенс угла наклона дается с надежностью 0,2 единицы. В этих пределах тангенс угла наклона для тория(IV), нептуния(IV) и плутония(IV) равен 2,0, что соответствует формуле $(\text{HAmn})_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$; для америция(III) он равен 1,0, а формула $\text{HAmnAm}(\text{NO}_3)_4$. Аномальные значения тангенса угла наклона между 1 и 2 найдены для урана(VI), нептуния(VI), плутония(VI), плутония(III) и протактиния(V). Помимо нахождения вероятных формул экстрагированных соединений, эти данные могут оказаться полезными при планировании разделений при помощи жидких анионообменников.

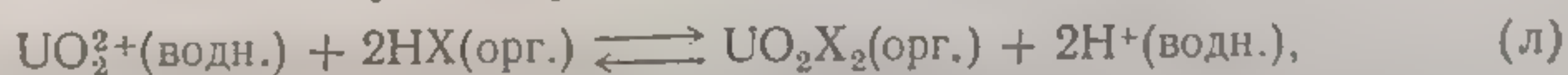
Значения тангенса угла наклона кривых зависимости $\log C$ — \log можно рассматривать скорее как указание, а не доказательство формул для соединений металлов в органической фазе. Например, Нильсон с сотр. [83] нашли, что при экстракции индия(III) раствором три-*n*-октиламина в нитробензоле из 0,97 М раствора соляной кислоты тангенс угла наклона кривой $\log C$ — логарифм концентрации три-*n*-октиламина равен 0,78. Эти исследователи провели серию экстракций при постоянной 0,10 М концентрации амина и изменении концентрации индия(III) в равном объеме 8 М соляной кислоты. Кривая зависимости концентрации металла в органической фазе после наступления равновесия от концентрации индия(III) в водной фазе выходит из начала

координат, сначала круто поднимается вверх и асимптотически приближается к значению 0,033. Так как $0,10 : 0,033 \simeq 3,0$, то они заключили, что соединение металла, находящееся в органической фазе, имеет формулу $(\text{HAmn})_3\text{InCl}_6$. Такая же серия опытов с 0,01 М раствором амина дала аналогичную кривую с асимптотой 0,0033 и, следовательно, снова формулу $(\text{HAmn})_3\text{InCl}_6$. Для объяснения кажущегося противоречия авторы [83] предположили, что индий сначала экстрагируется в виде HAmnInCl_4 , а затем это соединение под действием дипольных сил взаимодействует с двумя молекулами (или ионной парой) HAmnCl в органической фазе с образованием $(\text{HAmn})_3\text{InCl}_6$.

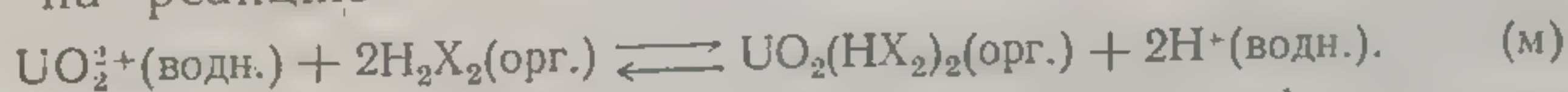
Линденбаум и Бойд [84] исследовали спектры поглощения органической фазы после экстракции никеля из разбавленной соляной кислоты раствором триизоактиламина в толуоле. Этот спектр очень напоминает спектры: 1) раствора хлорида никеля в расплавленном хлориде пиридиния; 2) кристаллов Cs_2ZrCl_4 , содержащих никель(II) в твердом растворе, и 3) раствора H_2NiCl_4 в нитрометане. Так как никель находится в этих трех растворах в виде комплексного аниона NiCl_4^{2-} , эти исследователи пришли к выводу, что никель экстрагируется триизооктиламинем в виде $(\text{HAmn}^+)_2\text{NiCl}_4^{2-}$. Подобные опыты с железом(III), кобальтом(III), медью(II) и магнием(II) показали, что каждый из этих металлов экстрагируется в виде тетрахлор-аниона.

Е. V. 6. Теория жидких катионообменников

До 1958 г. считали, что ди-(2-этилгексил)-фосфат экстрагирует уран(VI) из водного раствора согласно уравнению



где HX — диалкилфосфорная кислота. Бэйс с сотр. [86] измерил давление паров растворов этого жидкого катионообменника в *n*-гексане. Для 0,037—0,89 моляльных концентраций (как HX) давление паров соответствовало степени полимеризации 2,00 ($\sigma = 0,08$). Кривая зависимости $\log C$ от логарифма концентрации H_2X_2 при постоянной концентрации азотной кислоты имела тангенс угла наклона +2,0, а кривая зависимости $\log C$ от логарифма концентрации водородных ионов в водной фазе при постоянной концентрации фосфата —2,0. Все эти наблюдения указывают на реакцию



Дополнительные доказательства в поддержку этой реакции были получены при измерении концентрации водородных ионов, которая изменяется с изменением концентрации уранил-иона. Было найдено, что это соотношение равно 1,97 ($\sigma = 0,03$).

Реакция (м) относится только к экстракции при умеренных концентрациях жидкого ионообменника. Это доказывает, что в 0,005 моляльном растворе димеризация не заканчивается и что дальше полимеризация идет в 3,11 моляльном растворе. Обе эти концентрации относятся к общему содержанию мономера. $\text{UO}_2(\text{HX}_2)_2$ полимеризуется после превращения в это соединение почти всего H_2X_2 .

Е. V. в. Синергический эффект

Уран(VI) и плутоний(VI) экстрагируются из водных растворов не только органическими кислотами и аминами, растворенными в органическом растворителе, а также нейтральными фосфорными соединениями, например триалкилфосфатами и сложными диалкилэфирами алканфосфоновых кислот (в виде комплексов этих соединений с солью металла). Если концентрацию органической кислоты фосфора в органическом растворителе обозначить через M_1 , а концентрацию нейтрального фосфорного соединения через M_2 , то количество экстрагированного металла больше суммарных количеств металла, экстрагированных по отдельности M_1 молярной фосфорной кислотой и M_2 молярным нейтральным фосфорным соединением. Эти факты показывают, что уран реагирует не только с каждым типом фосфорного соединения по отдельности, но что образуется также комплекс урана с обоими соединениями фосфора одновременно. Этот вопрос математически разработан Бэйсом [85].

Е. VI. Применение жидких ионообменников

Наиболее значительное промышленное применение жидкие ионообменники нашли, по-видимому, в извлечении урана из бедных руд [74]. Руду обрабатывают 0,3 М серной кислотой и получают разбавленный раствор уранилсульфата с примесью больших количеств железа, алюминия и кальция. Затем экстрагируют уран жидким катионитом или анионитом и снова переводят в водный раствор путем обработки карбонатом натрия. Благодаря дважды проведенной экстракции концентрация урана увеличивается и одновременно частично отделяются сопутствующие ему металлы.

Определение следов урана в моче [87] воспроизводит в общих чертах описанный выше процесс промышленного обогащения. Органические вещества в 250 мл образца разрушают концентрированной азотной кислотой и 30%-ной перекисью водорода. Раствор выпаривают досуха, а остаток растворяют в 50 мл 3,5 М соляной кислоты. При помощи 50 мл 10%-ного триизооктиламина в ксилоле экстрагируют около 99% урана. Водную фазу повторно встряхивают с 25 мл раствора амина. Объединенные органические экстракты обрабатывают 15 мл 3,5 М соляной кислоты для удаления следов актинидов. За-

тем реэкстрагируют уран из раствора в ксилоле двумя порциями по 25 мл воды. Водные экстракты испаряют и определяют уран по его радиоактивности. Средний выход урана для двенадцати образцов мочи составил 98% при средней квадратичной ошибке 10%. Количество урана в этих образцах было так мало, что наблюдалось только десять атомных распадов в минуту.

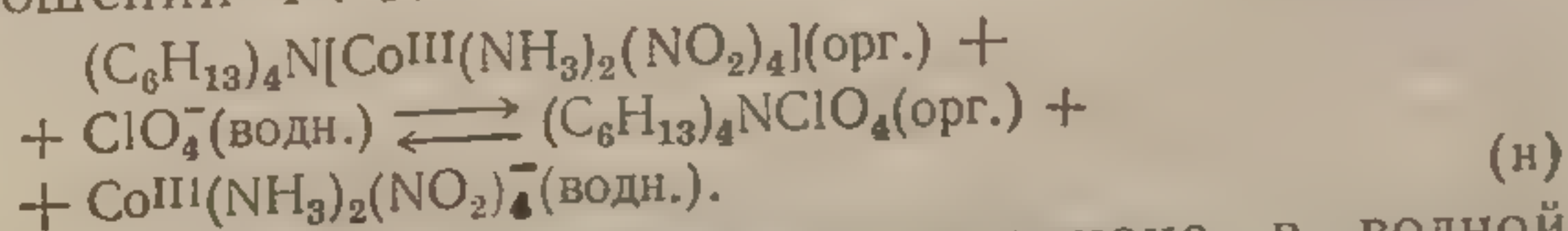
Высокая селективность жидких ионообменников хорошо видна на примере определения следов кадмия в металлическом цинке, окиси цинка и т. д. В старом методе кадмий экстрагировали раствором дитизона в четыреххлористом углероде; с кадмием всегда экстрагируется немного цинка, который отделяют из раствора в четыреххлористом углероде встряхиванием с раствором едкого натра. Хотя, по-видимому, по этому методу кадмий хорошо отделяется от цинка, результаты получаются с непостоянной отрицательной ошибкой, вероятно, из-за частичного разложения дитизона при контакте со щелочным раствором.

Кнапп с сотр. [88] проводили определение следующим образом. Образец, содержащий 2—10 мкг кадмия, растворяли в достаточном количестве 9 М серной кислоты (рН раствора должно быть не больше 3,0). После добавления 5 мл 1 М иодида калия разбавляли раствор до 50 мл и экстрагировали кадмий количественно в виде иодидного комплекса 10 мл 1%-ного раствора амберлита LA-2 в ксилоле. Для удаления следов цинка органическую фазу экстрагировали 50 мл водного раствора 0,1 М по иодиду калия и 0,036 М по серной кислоте. Затем из органической фазы реэкстрагировали кадмий, встряхивая с двумя порциями по 10 мл 0,1 М карбоната натрия. Водные экстракты сливали, снова экстрагировали кадмий раствором дитизона в четыреххлористом углероде и определяли кадмий спектрофотометрически. Ошибка определения 3,5%.

Накагава [89] рекомендует следующий простой метод разделения и определения олова и свинца.

Встряхивают 20 мл 7 или 8 М раствора соляной кислоты, содержащего олово(IV) и свинец(II), с равным объемом 10%-ного раствора амберлита LA-2 в ксилоле. В экстракт переходит 98% олова и небольшая, но все же существенная часть свинца. Экстракцию повторяют и объединенные органические экстракты снова обрабатывают соляной кислотой для удаления свинца. Свинец определяют полярографически в объединенных водных растворах. Затем из органической фазы реэкстрагируют олово тремя порциями по 30 мл 0,5 М азотной кислоты и также определяют полярографически.

Ирвинг и Дамодаран [90] создали новый и быстрый метод определения перхлорат-иона с использованием не вполне обычного жидкого анионообменника. Они обрабатывали 5,00 мл исследуемого раствора при рН 6—10 5,0 мл 0,01 М раствора эрдманната тетрагексиламмония в смеси ксилола и метилизобутилкетона в объемном соотношении 4 : 1.



Затем измеряли светопоглощение эрдманнат-аниона в водной фазе при длине волны 355 нм относительно раствора холостого опыта (5 мл воды обрабатывают по той же методике).

Так как константа равновесия реакции (н) равна только 17, светопоглощение водной фазы после установления равновесия пропорционально исходной концентрации перхлората только в том случае, если она не превышает 10^{-4} М. Для более высоких концентраций используют калибровочный график. Фториды, фосфаты и сульфаты не мешают определению. Хлориды реагируют аналогично перхлорату, но в меньшей степени: при 0,02 М концентрации хлорида относительная ошибка определения $2,5 \cdot 10^{-4}$ М перхлората составляет 3,8%. В обзоре Фрейзера по экстракции [90a] перечислены многие случаи разделения при помощи жидких ионообменников.

Жидкие ионообменники нашли также применение в качестве неподвижной фазы в хроматографии. Ди-(2-этилгексил)-фосфат оказался эффективным для разделения редкоземельных элементов. Его наносили на кель F (полифтортрихлорэтилен) [91] или диатомит, который делали гидрофобным путем обработки парами дихлордиметилсилана [92, 93]. Для этого фосфат растворяли в летучем растворителе (ацетон или хлороформ), смешивали носитель с этим раствором и затем выпаривали растворитель. На 1,0 г носителя должно приходиться 100 [91, 93] или 200 мг [92] жидкого ионообменника. При заполнении колонки следует принимать специальные меры, чтобы избежать образования пузырьков воздуха и каналов. Сохацка и Сикерски [93] на колонке с различным соотношением ди-(2-этилгексил)-фосфата и диатомита разделяли редкоземельные элементы при вымывании азотной кислотой и вычисляли значения R (число тарелок на 1 см) для каждой колонки. Для колонок с 50—100 мг ионообменника на 1 г носителя величина R постоянна и равна 30. При более высоком содержании фосфата R уменьшалось и достигало 5,1 при 500 мг фосфата на 1 г носителя.

Уинчестер [92] использовал подобную колонку размером $6 \text{ см} \times 0,32 \text{ см}^2$ при 65°C для разделения всех редкоземельных элементов в виде радиоактивных изотопов в образце, содержащем в общей сложности 0,015 мг этих элементов. Для вымывания использовали азотную кислоту, концентрацию которой повышали в 13 приемов с 0,05 до 3,80 М. Каждому редкоземельному элементу соответствовал отдельный пик; за исключением эрбия и иттрия, которые выходили вместе. Большинство разделений прошло количественно.

Сохацка и Сикерски [93, 94] также предпочитали вымывание азотной кислотой. Соляная кислота дает немного большее отношение S между двумя соседними редкоземельными элементами, но недостаток ее в том, что значения R для тех же металлов ниже, чем при вымывании их азотной кислотой. Эти авторы нашли, что среднее значение R для всех редкоземельных элементов в случае азотной кислоты равно 30 при стандартном отклонении, равном

только 2. В случае соляной кислоты для элементов с порядковым номером от 57 до 64 P в среднем также равно 30 ± 2 . Следующие три элемента имеют очень низкие значения P . Для элементов с номерами 68—71 P равно $2,3 \pm 0,5$. Этому любопытному явлению нет объяснения. Некоторые авторы [94] считают, что обменная реакция достигает равновесия гораздо медленнее в случае элементов с малым P , и предполагают, что медленное установление равновесия обусловливается координацией не с водой, а с другими лигандами посредством электронов вторичной оболочки.

Использование мембран с избирательной проницаемостью для определения активности или концентрации данного катиона или аниона рассматривалось в разд. Г.III.а. Опыты Соллнера и Шина [75], а также Боннера и Ланнея [76] (разд. Е.IV) показали, что растворы жидких ионообменников можно также помещать между исследуемым и стандартным растворами для определения активности или концентрации иона в исследуемом растворе. Однако почти до недавнего времени использование мембран с избирательной проницаемостью (жидкости или смолы) было ограничено растворами, в которых не содержались такие катионы или анионы, какие подлежали определению.

Известно, что стеклянный электрод с успехом используют для измерения рН потому, что через его мембрану проходят только водородные ионы. Из-за некоторой небольшой проницаемости его для катионов натрия (или других щелочных металлов) создаются ошибки, но только в тех случаях, когда в исследуемом растворе отношение ионов натрия к водородным ионам очень велико, порядка 10^8 . Большинство исследований было направлено на поиски мембран, проницаемых только для одного катиона или аниона, чтобы с их помощью определять активности отдельных ионов. Мембрана, вырезанная из монокристалла фторида лантана, проницаема только для фторид-ионов, и ее с успехом применяют ■ определениях концентрации этих ионов [95]. Ряд «ионопропускающих» твердых мембран, проницаемых с некоторыми ограничениями только для одного катиона или аниона, включены ■ самый электрод. На электродах такого вида можно определять активность ионов фторидов, хлоридов, бромидов, иодидов и сульфидов.

Если бы можно было найти какой-либо ионообменный материал, коэффициент селективности которого для одного обмениваемого иона в отношении ко всем другим обмениваемым ионам был бесконечно большим, то мембрана из подобного ионообменника была бы идеальным «электродом» для такого иона, поскольку никакой другой ион не проходил бы через нее (доннановским поглощением пренебрегается). В таком случае можно применить уравнение (96). Хотя о бесконечно больших коэффициентах селективности не может быть и речи, можно все же найти ионообменник с достаточно большим коэффициентом селективности,

чтобы можно было использовать уравнение (96) в широких пределах концентраций.

Жидкие ионообменники более селективны, чем смолы, и поэтому их применяли для разработки «специфических в отношении ионов электродов», устройство которых основывается на ионообменных мембранах. Например, раствор дидецилфосфата в диоктилбензолфосфонате $C_8H_5PO(OC_8H_{17})_2$ специфичен для иона кальция. Подобный электрод был описан Россом [96]. На пористую мембрану у нижнего конца трубки длиной 15 см и диаметром 1 см наносят слой 0,1 М дидецилфосфата кальция в диоктилбензолфосфонате высотой 2 см. Поверх него наносят 2%-ный водный гель агар-агара, содержащий 0,1 М хлорид кальция. В гель погружают Ag/AgCl-электрод, который соединяют с потенциометром. При погружении трубки в исследуемый раствор, содержащий ионы кальция, в пористой мембране создается электролитический контакт между жидким ионообменником и исследуемым раствором. Само собой разумеется, что в исследуемый раствор погружают также каломельный электрод.

В растворах, не содержащих других катионов, кроме кальция, потенциал электрода отвечает уравнению Нернста для 10^{-4} — 1 М концентраций иона кальция

$$E_{Ca} = E^{\circ} + 0,0992T \log (Ca^{2+}). \quad (101)$$

При концентрации иона кальция ниже 10^{-4} М некоторое количество дидецилфосфата кальция извлекается в водную фазу, что приводит к ошибке.

В присутствии других катионов потенциал электрода дается уравнением

$$E_{Ca} = E^{\circ} + 0,0992T \log [(Ca^{2+}) + \sum k_i (Ct^{2+})^{2/z}]. \quad (102)$$

Второй член в скобках, увеличивающий значение потенциала, обусловлен присутствием других катионов. Если известна их активность, то можно найти второй член; значит, неизвестную активность иона кальция можно вычислить по потенциалу электрода. Значения k имеются для каждого катиона. Так, для ионов водорода это 10^{-5} , натрия 10^{-4} , калия 10^{-4} , магния 0,014 и бария 0,010. Эти значения могут колебаться в пределах 20% в зависимости от концентрации раствора. Все же их можно использовать для вычисления верхнего предела концентраций любого другого иона, выше которого уравнение (101) дает заметную ошибку.

Имеются также электроды для хлорид-ионов с использованием жидких ионообменных мембран. Органической фазой является раствор хлорида тетраалкиламмония высокого молекулярного веса в деканоле [97]. Специфические в отношении ионов электроды с применением жидких ионообменников имеются для ионов меди,

для нитрат- и перхлорат-ионов. Имеется также электрод, почти одинаково чувствительный к большинству двухвалентных катионов; его используют для определения жесткости воды.

Ж. ИОНООБМЕННАЯ БУМАГА

Ионообменная бумага содержит ионообменные группы. Один из методов получения такой бумаги заключается в обработке целлюлозы химическими реагентами для введения ионообменных групп в молекулу целлюлозы. Другой метод состоит в пропитке бумаги ионообменником (смолой, неорганическим или жидким ионообменником). Подробности приготовления бумаги приведены далее при рассмотрении каждого из четырех главных типов ионообменной бумаги.

Ж.1. Теория хроматографии на ионообменной бумаге

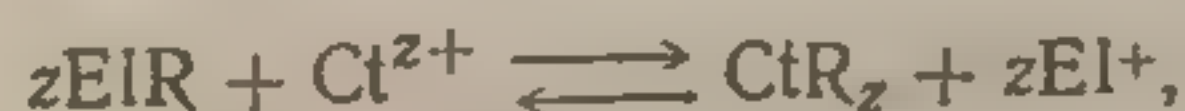
Результаты хроматографии на обычной или ионообменной бумаге выражаются величиной R_f . Эту величину определяют как расстояние, пройденное пятном мигрирующего вещества, поделенное на расстояние, пройденное проявителем (или растворителем). Оба расстояния замеряют от стартовой линии, т. е. от того места на бумаге, куда наносят образец. Во многих случаях чаще используют параметр R_m , который определяется следующим уравнением:

$$R_m = \log \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right). \quad (103)$$

Таким образом, R_f уменьшается, а R_m увеличивается с увеличением сорбции вещества неподвижной фазой (ионообменник или бумага). На рис. 55 кривая 3 показывает, как изменяется R_m в зависимости от R_f . Кривые 1 и 2 показывают, что небольшие экспериментальные ошибки в значениях R_f приводят к большой ошибке в значениях R_m , особенно в области очень малых и очень больших значений R_f .

Ледерер и Кертес [98] установили взаимозависимость между R_m для катиона Ct^{z+} и концентрацией серной кислоты, используемой в качестве проявителя в хроматографии на бумаге с ионообменной смолой. Общее уравнение выводится следующим образом.

Равновесие процесса ионного обмена выражается уравнением



где El — катион элюента, предположительно одновалентный, а R — анионная часть ионообменника, который может быть

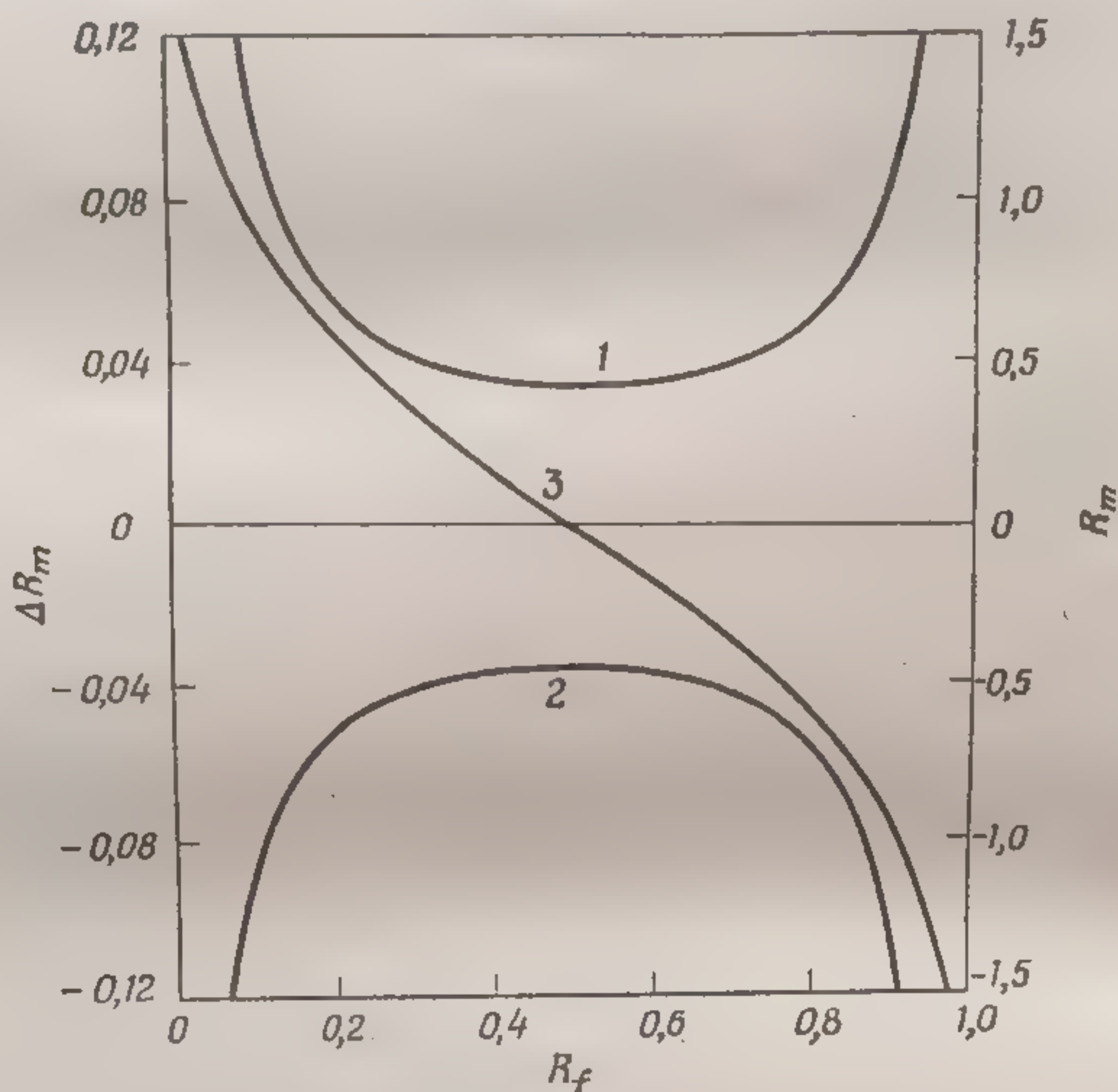
жидким или неорганическим, а также смолой или модифицированной целлюлозой. Следовательно,

$$\log E = \log \frac{[CtR_z]}{[Ct^{z+}]} + z \log [El] - z \log [ElR]. \quad (104)$$

Так как катион может перемещаться только будучи в подвижной фазе, R_f равняется доле исследуемого катиона в подвижной фазе

$$R_f = \frac{[Ct^{z+}]v}{[Ct^{z+}]v + [CtR_z]wQ},$$

где v — объем подвижной фазы в единице количества влажной ионообменной бумаги, w — весовое количество ионообменного



Р и с. 55. Взаимозависимость R_m и R_f .

1 — ΔR_m , соответствующее $\Delta R_f = -0,020$; 2 — ΔR_m , соответствующее $\Delta R_f = +0,020$
3 — зависимость R_m от R_f .

материала в этом же количестве бумаги, Q — обменная емкость ионообменника. Из двух последних уравнений следует, что

$$\frac{1}{R_f} - 1 = \frac{[CtR_z]wQ}{[Ct^{z+}]v}.$$

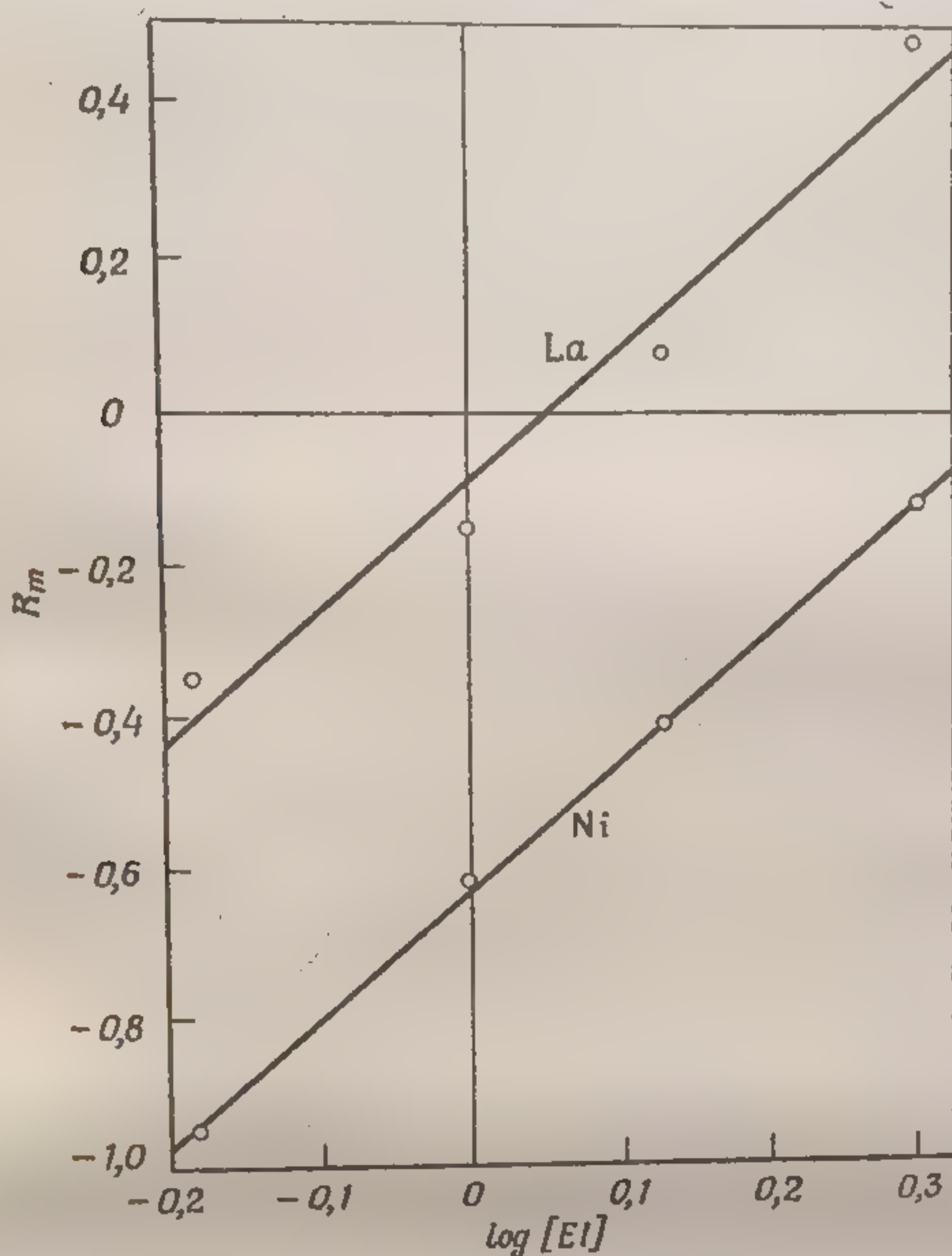
Поэтому уравнение (103) можно переписать в виде

$$R_m = \log \frac{[CtR_z]}{[Ct^{z+}]} + \log \frac{wQ}{v}.$$

Для исключения $\log [ClR_z]/[Cl^{z+}]$ это уравнение комбинируют с уравнением (104).

$$R_m = \log E - z \log [El] + z \log [ElR] + \log \frac{wQ}{v}. \quad (105)$$

Так как величины E , w , Q и v постоянны для любой бумаги, любого катиона и проявителя, первый и четвертый члены в правой



Р и с. 56. Кривые зависимости R_m от логарифма концентрации промывного раствора.

части равенства можно объединить и обозначить константой k . Кроме того, третий член справа можно приравнять нулю, так как $[ElR]$ приблизительно равно единице. Тогда

$$R_m = k - z \log [El]. \quad (106)$$

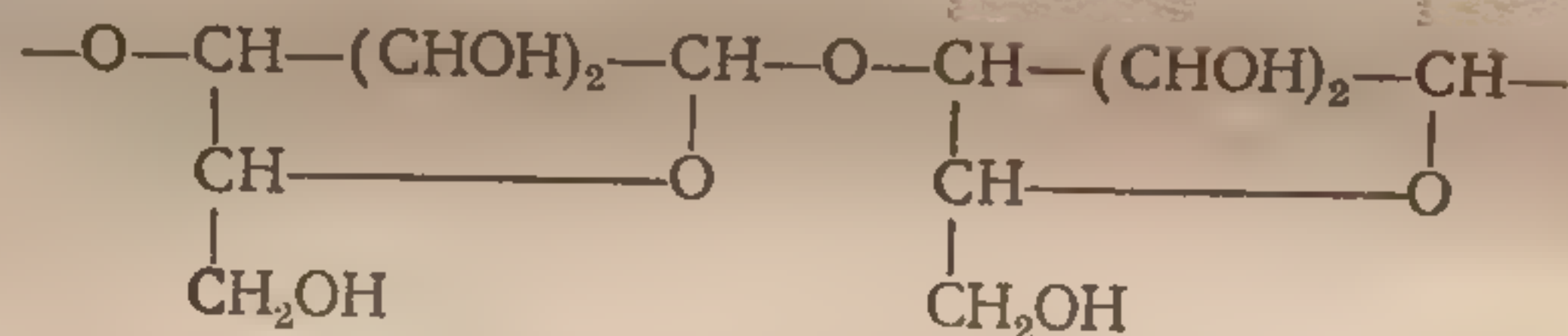
Для серии опытов, в которых все условия постоянны, за исключением концентрации проявителя, уравнение (106) предсказывает, что зависимость R_m от $-\log [El]$ будет прямой линией с тангенсом угла наклона, равным z .

Многие экспериментально исследованные системы не отвечают этой зависимости. Например, на рис. 56 построена кривая по данным Ледерера и Кертеса [98], полученным на бумаге, пропитанной коллоидным дауэксом-50 и растворами серной кислоты в качестве проявителей. Данные для концентраций ниже 0,5 М ($-\log [H^+] > 0,3$) не использованы при построении кривой, потому что значения R_f для этих растворов слишком низки и, значит, значения R_m ненадежны, а также из-за вторичной ионизации серной кислоты в разбавленных растворах. Точки, полученные для никеля, укладываются на прямой линии с тангенсом угла наклона 1,70 вместо предсказанного 2,00. Линия, проведенная через точки, полученные для лантана, имеет отчетливую кривизну, но линейный ее участок имеет тот же наклон, что и кривая для никеля. Главной причиной непригодности уравнения (106) в этих случаях является, вероятно, образование комплексов катионов с сульфат- или бисульфат-ионом. По-видимому, сюда же относятся сорбция ионов металлов целлюлозой и колебания в коэффициентах активности в водных растворах (0,5—1,5 М).

Используя бумагу, пропитанную фосфатом циркония, и растворы хлорида калия в качестве проявителей, Альберти и сотр. [99] нашли, что тангенс угла наклона кривой зависимости R_m от $-\log [K^+]$ для натрия равен 0,80, для никеля 1,72, а для лантана 2,49.

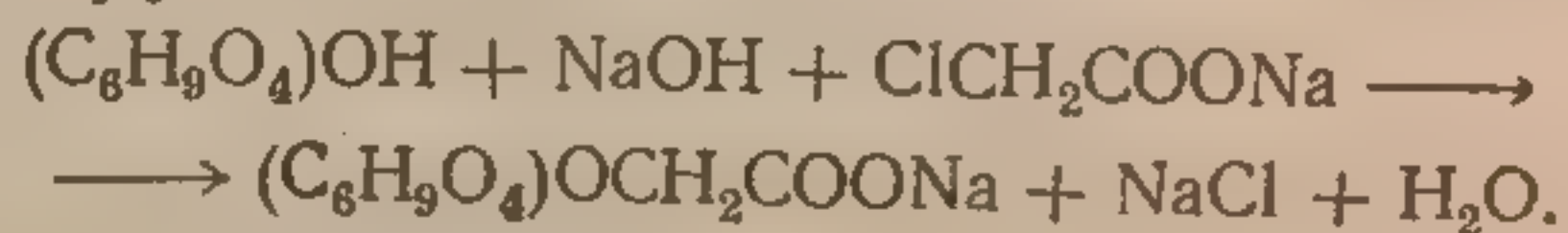
Ж.И. Ионообменная целлюлоза

Целлюлоза представляет собой полимер ангидроглюкозы со структурой



Волокна природной целлюлозы содержат 3000 мономеров в одной молекуле. Для введения ионогенных групп в полимер, целлюлозу обрабатывают соответствующими реагентами, которые реагируют с ее различными функциональными группами. Например, окисление первичных спиртовых групп приводит к образованию карбоксицеллюлозы, которая является слабокислотным катионообменником [100]. Однако эту реакцию трудно контролировать, поэтому продукт почти не применяется как ионообменник.

При обработке целлюлозы гидроокисью натрия или хлорацетатом натрия в некоторые мономерные единицы вводится карбоксиметильная группа [101].



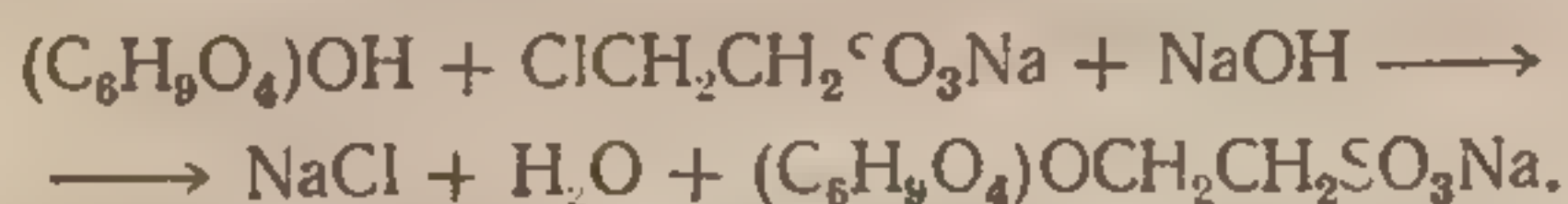
Полученная карбоксиметилцеллюлоза — слабокислотный катионообменник. Другие ионообменники, содержащие карбоксильную группу, можно получить путем этерификации дикарбоновой кислоты целлюлозой. Для этой цели использовали ангидриды янтарной, фталевой, малеиновой и глутаровой кислот [102].



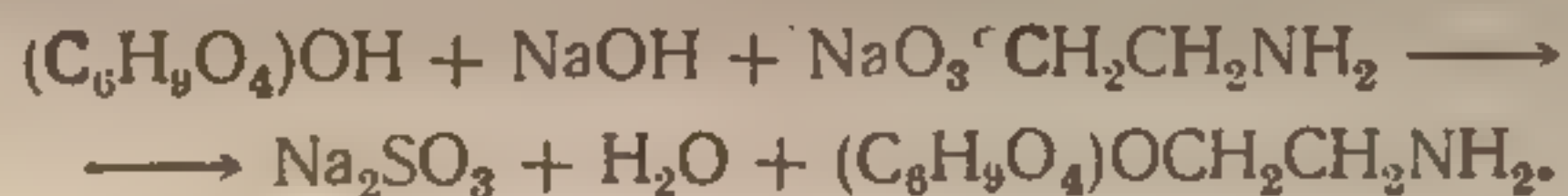
Обменная емкость этих продуктов находится в пределах 0,8—3,2. Так как сложноэфирная связь более реакционноспособна, чем простая эфирная, полученные сложные эфиры целлюлозы менее устойчивы, чем карбоксиметилцеллюлоза.

Еще до того, как химики стали интересоваться ионообменными производными целлюлозы, в текстильной промышленности нашло применение фосфорилированное волокно, или ортофосфат целлюлозы $(C_6H_9O_4)OPO(OH)_2$, обладающее более низкой воспламеняемостью по сравнению с обычной целлюлозой [103]. Этот продукт представляет собой катионообменник с совершенно необычными свойствами. В каждой ионогенной группе имеется по два водородных атома, способных ионизироваться в различной степени. Для получения ортофосфата целлюлозы на целлюлозу действуют фосфорной кислотой в присутствии пиридина или, еще лучше, мочевины [104].

Если целлюлозу обработать гидроксидом натрия и хлорэтансульфонатом натрия, то получится сульфэтилцеллюлоза — сильнокислотный катионообменник [105]:



Простейшим примером анионообменного производного целлюлозы является аминоэтилцеллюлоза, которую получают по реакции [106]



Как и следовало ожидать, это — слабоосновной ионообменник. По аналогичной реакции с диэтиламино-2-хлорэтаном получают диэтиламиноэтилцеллюлозу [106] $(C_6H_9O_4)OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$. Если это соединение нагревать с обратным холодильником с раствором этилиодида в этиловом спирте, то образуется сильноосновной анионообменник $(C_6H_9O_4)OCH_2CH_2N(C_2H_5)_3I$.

В табл. 55 перечислены некоторые из ионообменных производных целлюлозы. В этой таблице катионообменники и анионообменники расположены в порядке уменьшения кислотной или основной силы. Гуанидиноэтилцеллюлоза имеет формулу $(C_6H_9O_4)OCH_2CH_2NHC-(NH_2)=NH_2Cl$. Эктеол-целлюлозу получают действием эпихлоргидрина и триэтанолamina на целлю-

Таблица 55

Некоторые целлюлозные ионообменники

Продукт	Приблизительная обменная емкость. Q	
	бумага	в виде порошка или хлопьев
Катионообменники		
сульфоэтилцеллюлоза		0,2
фосфат целлюлозы	2,1 ^{а)}	0,8 ^{а)}
карбоксиметилцеллюлоза	0,5	0,7
Анионообменники		
гуанидиноэтилцеллюлоза		0,4
триэтиламиноэтилцеллюлоза		0,5
диэтиламиноэтилцеллюлоза	0,4	0,4—0,9
эктеол-целлюлоза	0,2	0,3
аминоэтилцеллюлоза	0,6	0,9
полиэтилендиаминцеллюлоза		0,2
<i>n</i> -аминобензилцеллюлоза		0,2

а) Эти значения относятся к целлюлозе с двумя замещенными водородными ионами в фосфатной группе.

лозу. Хотя ее структуру трудно определить, известно, что она содержит слабоосновные аминогруппы. Полиэтилендиаминцеллюлоза содержит группы $-(CH_2CH_2NH-)_x-CH_2CH_2NH_2$, где x может иметь различные значения. Следует особо отметить, что в рассмотренных продуктах только часть целлюлозных звеньев $(C_6H_9O_4)OH$ связана с ионогенными группами.

Свойства и применение порошкообразной и хлопьевидной ионообменной целлюлозы рассматриваются в разд. 3.1 этой главы.

Ж.И.а. Хроматография на бумаге из ионообменной целлюлозы

Виланд и Берг [107] пришли к заключению, что электролиты сорбируются в большем количестве и гораздо избирательнее целлюлозой, содержащей ионогенные группы, чем обыкновенной целлюлозой. Они приготовили бумагу из карбоксицеллюлозы с различным процентным содержанием $COOH$ -групп и использовали ее для изучения хроматографического поведения некоторых аминокислот и катионов некоторых металлов. В табл. 56 приведены полученные ими результаты. Как и следовало ожидать, уменьшение концентрации проявителя и увеличение удельной ионообменной емкости бумаги повышает сорбцию аргинина и снижает его R_f . В случае работы с бумагой, содержащей 1% карбоксильных групп, и проявлении 0,05 М формиатом аммония

Таблица 56

Значения R_f для аргинина на бумаге
из карбоксицеллюлозы; проявитель HCOONH_4 при pH 9,0

Концентрация раствора HCOONH_4 , М	Содержание групп COOH в бумаге, %			
	1	2	3	4
0,05	0,30	0,14	0,04	0,01
0,1	0,47	0,33	0,28	0,18
0,5	0,66	0,58	0,53	0,52
1	0,76	0,71	0,67	0,65

при pH 7, 8, 9 и 10 значения R_f для аргинина были соответственно 0,26; 0,27; 0,30 и 0,35. Повышение pH вызывает уменьшение доли аминокислот в катионной форме, а значит, ослабляется сорбция и увеличиваются значения R_f .

С использованием того же проявителя при pH 9 и на той же бумаге R_f для лизина равно 0,51, а для гистидина 0,72. Таким образом, эти три аминокислоты можно легко разделить. В тех же условиях, но при pH 3 удалось разделить свинец, висмут и ртуть. Это были первые случаи разделения методом хроматографии на бумаге из ионообменной целлюлозы.

Кембер и Уэлс [104] изучали поведение металлов на фосфатноцеллюлозной бумаге, проявляя раствором хлорида натрия. Если в образце было более трех металлов, пятна получались размытыми и перекрывались.

При работе с бумагой из неизменной целлюлозы смесь из нескольких компонентов, неразделимую обычным методом хроматографии на бумаге, можно разделить методом двумерной хроматографии. Для этого подходящим проявителем проявляют пятно образца в одном направлении, высушивают бумагу и затем проявляют другим проявителем в направлении, перпендикулярном первому. Таким образом, два компонента, пятна которых перекрываются в случае первого проявителя, можно разделить вторым проявителем.

Найт [108] писал: «При разделении ряда близких веществ... обычно при помощи общепринятого метода двумерной хроматографии на бумаге добиваются разделения, при котором большая часть пятен собирается на одной половине бумаги, разделенной по диагонали, так как очень часто относительные значения R_f для многих веществ оказываются одинаковыми в целом ряде различных органических растворителей». Затем он отметил, что этого можно избежать, если использовать ионообменную бумагу и если подобрать проявители так, чтобы ионогенные группы ионизовались только в одном из них. Например, он разделил смесь

ртути, кадмия, кобальта, марганца, цинка, меди, висмута и железа, проявляя сначала бутанолом, насыщенным 2 М соляной кислотой, а затем 0,5 М водным раствором хлорида магния. Хлористый водород, растворенный в бутаноле, препятствует ионизации групп $-\text{O}-\text{PO}(\text{OH})_2$ в бумаге. Следовательно, металлы мигрируют в бумаге почти так же, как если бы она была из немодифицированной целлюлозы. При проявлении вторым растворителем происходит ионообмен, и селективность фосфатных групп в отношении некоторых металлов играет существенную роль в их миграции. Подобным методом Найт разделил также другие смеси из шести или семи металлов.

Мур [109] нашел, что бумага из карбоксиметилцеллюлозы оказывает существенную помощь при качественном обнаружении анионов в капле раствора смеси электролитов.

Каплю раствора неизвестного состава наносили на кружок диаметром 9 мм из немодифицированной хроматографической бумаги. Затем этот кружок помещали в центре другого кружка диаметром 5,5 см из карбоксиметилцеллюлозной бумаги в Na^+ -форме и прикапывали воду на маленький кружок. Вода текла по большому кружку и уносила с собой электролиты, однако катионы образца удерживались вследствие ионного обмена. Таким образом, только соли натрия с анионами образца достигали ободка большого кружка. Этот процесс проводили в кольцевой печи, где нагревался ободок бумаги и испарялась вода по мере того, как она достигала ободка. Затем из бумажного кружка, включая ободок, вырезали узкую полоску, разрезали ее на несколько частей, растворяли соль натрия, содержащуюся в каждой части, в небольшом объеме воды и полученные растворы исследовали качественно на присутствие различных анионов.

Достоинство этого метода заключается в том, что реакциям на анионы не мешают содержащиеся в образце катионы.

Известно, что методом хроматографии на бумаге из немодифицированной целлюлозы не удастся разделить легкие редкоземельные элементы.

Церей и Триулзи [110] установили, что для восьми более легких редкоземельных металлов (от лантана до гадолиния) на обыкновенной хроматографической бумаге при проявлении 0—3 М азотной кислотой в водном метаноле, содержащем 0—99,9 об. % спирта, значения R_f близки между собой и находятся в пределах 0,54—0,86. Однако на диэтиламиноцеллюлозной бумаге при этом же тройном проявителе разделение было гораздо лучше. Увеличение концентрации метанола или азотной кислоты в проявителе приводит к уменьшению значений R_f и лучшему разделению. Это объясняется тем, что метанол и азотная кислота способствуют образованию анионных комплексов. Авторы приводят состав восьми проявителей из воды, метанола и азотной кислоты, каждый из которых может выделить три элемента из смеси. Поведение этих металлов на диэтиламиноцеллюлозной бумаге напоминает их поведение в колонке с анионообменной смолой. Однако любо-

пытен тот факт, что пропитка обыкновенной хроматографической бумаги триоктиламином, который является жидкостным анионообменником, не приводит к увеличению значений R_f для этих металлов при использовании тех же тройных проявителей.

Паолини и Серлупи-Крешенци [111] изучали разделение нуклеотидов на диэтиламиноэтилцеллюлозной бумаге. Для разделения смеси ортофосфатов аденозина, гуанозина, цитидина и уридина проявляли ацетат-цитратным буфером. Кроме того, смеси из орто-, пиро- и трифосфатов любого из этих соединений можно разделить методом хроматографии или электрофореза на этой бумаге. Удалось получить почти полное разделение всех двенадцати соединений сначала электрофорезом, а затем хроматографией, причем проявление шло под прямым углом к направлению электрического тока.

Хартел и Плеймикерс [112] использовали бумагу с четвертичными азотными группами для количественного определения цистеиновой кислоты в гидролизате белков. В восходящем методе хроматографии проявляли 0,34 М хлоруксусной кислотой. После проявления высушенную бумагу обрабатывали нингидрином для обнаружения красных пятен и с помощью денситометра определяли количество цистеиновой кислоты в пятне. По мнению авторов, ни одна из аминокислот, найденных в белке, не перекрывалась с цистеиновой кислотой. Точность метода была проверена авторами на шестнадцати определениях этой кислоты в гидролизате 1 г шерсти. Средние значения составили 1,25% при относительной средней ошибке 3%.

Ж.III. Бумага, пропитанная ионообменными смолами

Успешное применение ионообменной целлюлозы для хроматографии на бумаге заставило Ледерера опробовать бумагу с ионообменными смолами. В 1955 г. после безуспешных попыток убедить английских и французских производителей бумаги изготовить такую бумагу, он приготовил ее сам, пропуская полосы бумаги ватман № 1 через водные суспензии из тщательно очищенных коллоидных агрегатов дауэкса-50 в NH_4^+ -форме [113]. Затем полосы просыхали в течение ночи при комнатной температуре на бумаге ватман № 1. На этих полосах удалось разделить иттрий, церий и лантан, проявляя их 3%-ным цитратом с рН 3.

Несколько лет спустя начали изготавливать хроматографическую бумагу, содержащую около 45 вес. % ионообменных смол. В настоящее время выпускается четыре вида бумаги с ионообменной смолой: SA-2, содержащая сильнокислотную катионообменную смолу в Na^+ -форме; SB-2, содержащая сильноосновную анионообменную смолу в Cl^- -форме; WA-2, содержащая карбоксильную смолу в H^+ -форме, и WB-2, содержащая слабоосновную смо-

лу. В 1959 г. Петерсон [114] использовал бумагу, пропитанную амберлитом IRA-400, для отделения малых количеств урана от висмута, количество которого было в 250 раз больше.

Во многих случаях бумагу с ионообменной смолой применяют для качественного разделения и идентификации металлов. В ряде статей Шерма [115—118] рекомендовал около пятнадцати проявителей, каждый из которых в сочетании с подходящей бумагой, содержащей ионообменную смолу, выделяет один или два металла из смесей всех или почти всех обычных металлов. Например, в проявителе из 0,0125 М нитрилотриуксусной кислоты в 3,0 М аммиаке серебро находится в виде $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ и мигрирует на бумаге SB-2 с $R_f = 0,77$. Таллий(I) находится в виде комплексного аниона, сродство которого в отношении смолы мало, а R_f равно 0,21. Все остальные тринадцать металлов, исследованные в тех же условиях, образуют анионные комплексы, прочно удерживаемые смолой. Значения R_f для этих комплексов находятся между 0,00 и 0,10. Следовательно, эту бумагу и проявитель можно использовать для обнаружения серебра и таллия в смеси всех обычных металлов [115].

Другим примером является отделение мышьяка(III) и цинка от смеси двадцати семи катионов [116] на бумаге SA-2 с 0,50 М раствором гидроокиси натрия в качестве проявителя. Мышьяк(III) и цинк находятся в этом растворителе в виде анионов, и R_f для них равно 0,85 и 0,57 соответственно. Многие из других металлов осаждаются в виде гидроокисей и остаются на стартовой линии. Другие, как, например, барий, находятся в виде катионов и мигрируют на незначительное расстояние, так как сорбируются ионообменником.

В еще одной работе Шерма и Клин [119] обсуждали с качественной стороны теорию миграции ионов металлов в бумаге SB-2. Они исследовали миграцию двадцати шести ионов металлов с помощью пяти различных водных проявителей, каждый из которых содержал комплексообразующий анион, и провели также электрофорез каждого металла в каждом растворителе, чтобы выяснить, несет ли металл заряд и если несет, то какой. В случае отсутствия миграции под действием электрического тока они проверили, не осаждается ли металл проявителем. В результате были сделаны следующие выводы:

1) В проявителе, в котором ион металла имеет положительный заряд, его R_f большое, за исключением одиннадцати случаев. Например, для серебра и алюминия R_f равно 0,00 в 0,05 М винной кислоте. Возможно, что эти катионы сорбируются целлюлозой.

2) Отрицательно заряженные ионы металлов обычно имеют низкие значения R_f . Наиболее высокое R_f , равное 0,55, наблюдалось для алюминия в проявителе 0,020 М растворе комплексо-

на III с рН 11. В этом случае коэффициент селективности металлов, входящих в состав анионных комплексов, имеет низкое значение.

3) Обычно незаряженные растворимые комплексы имеют большое R_f , за исключением четырнадцати случаев. Например, в 0,05 М винной кислоте значения R_f для ртути(I) и ртути(II) равны 0,00, что, возможно, объясняется сорбцией бумагой и, помимо этого, равновесием в растворе между катионными, нейтральными и анионными состояниями ртути. Ионобменная реакция с частью анионной ртути может сместить равновесие настолько, что ртуть в виде аниона количественно удерживается смолой.

4) Ожидалось, что осадки останутся на стартовой линии, но кобальт мигрирует (по-видимому, в виде коллоидного осадка) с R_f 1,00 в проявителе 0,020 М комплексоне III при рН 11. Некоторые другие осадки мигрируют при значительно меньших значениях R_f .

В той же статье [119] авторы рассматривают аномальное поведение олова(IV) при проявлении 0,50 М винной кислотой. В этом растворителе олово находится в виде аниона и быстро вымывается с колонки, заполненной сильнокислотной катионообменной смолой. Тем не менее в этом же растворителе на бумаге SA-2 значение R_f для олова равно 0,00. Удерживание олова нельзя приписать сорбции целлюлозой, так как на бумаге из чистой целлюлозы в тех же условиях R_f равно 1,00. Авторы предполагают, что олово может сорбироваться связующим, которое применяют для закрепления на бумаге смолы, но позднее Шерма [120] отказался от этого объяснения. В заключение авторы, предупреждают, что имеются исключения из часто встречающихся случаев, при которых поведение ионов металлов на бумаге, содержащей ионообменные смолы, аналогично их поведению в колонке, заполненной той же смолой, и при использовании того же промывного раствора. С другой стороны, Гримальди [121] показал, что вводящие в заблуждение результаты получаются в тех случаях, когда пятна наносят на сухую, пропитанную смолой бумагу. По его мнению, растворы металлов надо наносить на влажную бумагу ниже фронта проявителя.

Шерма [122] также обсуждал влияние пропитки бумаги с ионообменной смолой нерастворимыми в воде органическими реагентами. Например, он обрабатывал бумагу SA-2 и чисто целлюлозную бумагу спиртовым раствором фенилбензогидроксамовой кислоты и высушивал ее на воздухе. Затем он исследовал поведение нескольких металлов на этой бумаге, а также на бумаге SA-2 без пропитки, используя 0,50 М соляную кислоту в качестве проявителя. Полученные им результаты обобщены в табл. 57. Следует отметить, что кадмий выделяется только на бумаге, содержащей одновременно смолу и гидроксамовую кислоту. Дру

Таблица 57

Влияние пропитки бумаги с ионообменной смолой
фенилбензогидроксамовой кислотой
(проявитель — 0,50 М соляная кислота)

Металл	Значения $R_f \cdot 100$		
	бумага SA-2 без пропитки	целлюлозная бумага с про- питкой	бумага SA-2 с пропиткой
Cd	25—46	91—100	25—42
V(V)	8—25	0—98	<10
Sn(IV)	35—45	0	0
Sb(III)	11—39	0—56	<10
Hg(II)	35—45	100	0—18

гие примеры даны для бумаги, пропитанной 8-оксихинолином и диметилглиоксимом.

Хейнингер и Ланзафама [123] изучали поведение пяти наиболее легких редкоземельных элементов и иттрия методом центрифужной хроматографии на бумаге SA-2 с гликолатным буфером в качестве проявителя. На бумажный кружок радиусом 15 см карандашом наносили концентрическую окружность радиусом 4 см и по ней наносили образцы. Проявитель подавали в центр бумаги со скоростью 5 мл/мин; бумагу вращали со скоростью 1000 об/мин. Так как проявитель доходит до самого края бумаги, величина R_f для этого вида хроматографии не имеет смысла. Поэтому результаты выражали через расстояние, пройденное пятном за данное время. Следует отметить, что это расстояние увеличивается с возрастанием концентрации, pH проявителя и атомного номера редкоземельного элемента. Например, в случае центрифугирования в течение 9 мин с 0,40 М гликолатом при pH 3,75 пятно лантана проходит 3,7 см, пятно церия 6,1 см, а пятно неодима 8,5 см.

Осичини [124] определил R_f для двадцати одного аниона на бумаге SB-2 и WB-2 и целлюлозной бумаге с растворами нитрата калия трех концентраций.

Хотя бумагу с ионообменными смолами использовали главным образом для разделения неорганических веществ, на ней можно разделять и органические соединения. Хюттенраух и Клотц [125] разделили несколько витаминов группы В на бумаге WA-2 в ацетатной форме с помощью воды. Шерма и его ученики распространили принципы растворяющей хроматографии (гл. 9, разд. В.11) на разделение фенолов [126], спиртов [127] и кетонов [128] на бумаге, содержащей ионообменные смолы.

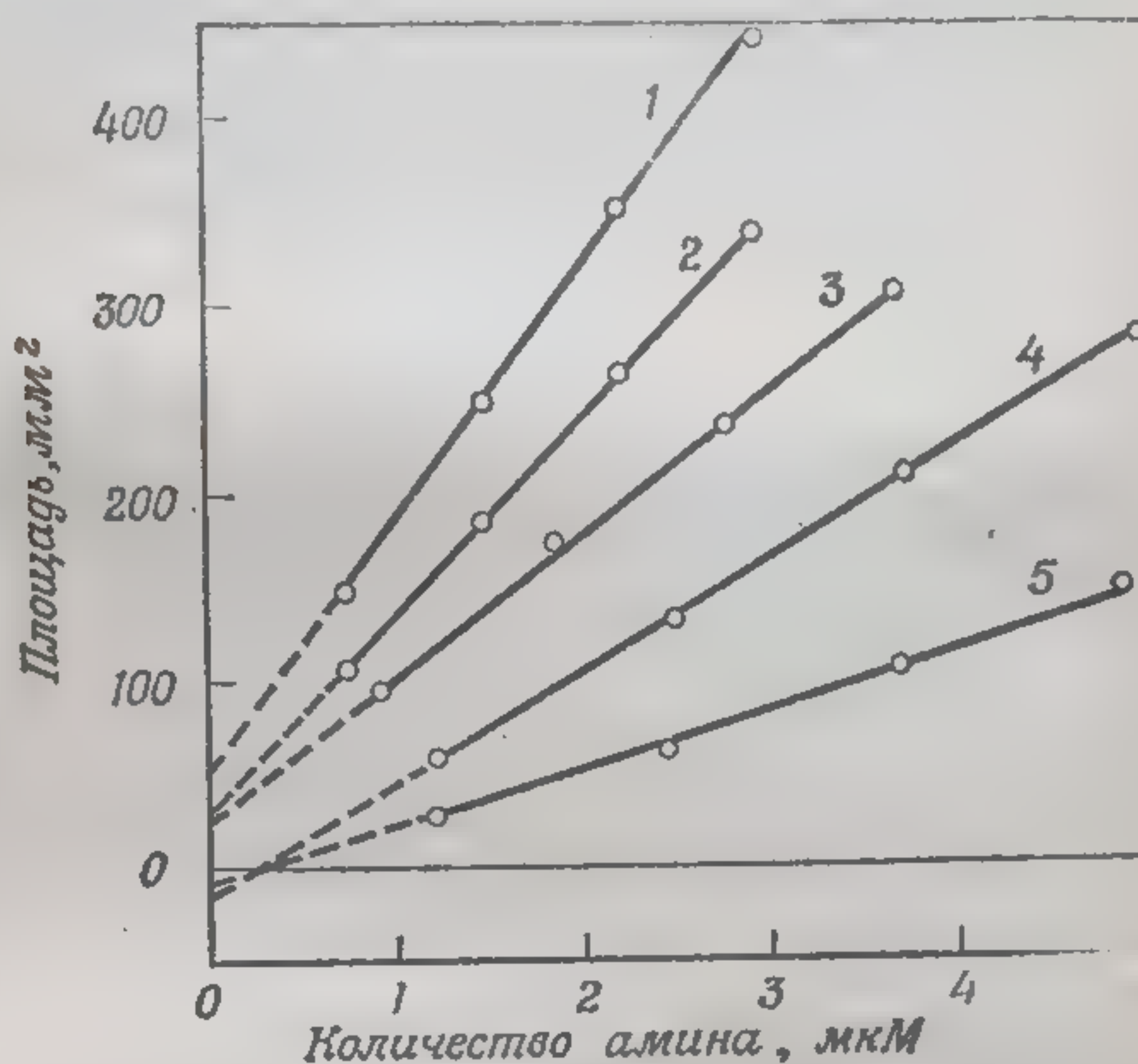
Одним из немногих применений бумаги с ионообменной смолой в количественном анализе является определение α -аминока-

проновой кислоты [129]. Если смесь аминокислот нанести на бумагу SB-2 и проявлять ацетатным буфером, то эта кислота проявляется отдельно от всех природных аминокислот. После обнаружения пятна методом с нингидринс меди Мак-Николь с сотр. [129] определил количество ϵ -аминскапроновой кислоты при помощи самопишущего денситометра. Средняя относительная ошибка составляла менее 20%.

На бумаге с катионообменной смолой Левандовски и Ярчевски [130] не только разделяли амины, но также определяли количест-

Р и с. 57. Площадь зоны в зависимости от количества амина.

1 — *o*-аминобензойная кислота;
2 — *p*-аминобензойная кислота;
3 — фенилгидроксиламин;
4 — триэтанолламин; 5 — метиламин.



во известного чистого амина. Для этого раствор амина неизвестной концентрации перемещали в одно из углублений на фарфоровой плитке, а четыре стандартных количества того же амина в другие углубления на этой же плитке. (Амин был растворен в воде, разбавленной соляной кислоте или этиловом спирте.) Растворы в углублениях разбавляли до 1,00 мл и погружали в каждый из них полосу бумаги ватман № 1 шириной 2 мм, верхний конец которой соприкасался с другой полосою размером 80 × 10 мм из бумаги, содержащей 10% сульфифенольной смолы. Жидкость поднималась вверх по ватмановской бумаге и затем гораздо медленнее по второй полоске. На нижнем конце ионообменной бумаги происходила почти количественная реакция и амин образовывал резко очерченную полосу. К верхнему концу полосок ионообменной бумаги прикладывали небольшой кусок лигнина для поглощения доходящей туда жидкости. Когда в углублении не оставалось больше раствора, в него добавляли еще две капли растворителя для того, чтобы смыть весь амин с ватмановской

бумаги на ионообменную бумагу. Затем окрашивали ионообменную бумагу и измеряли площадь окрашенной зоны у нижнего конца полоски.

Кривые зависимости площади от количества амина в образце всегда имели линейный характер, но при экстраполяции они не проходили через начало координат (рис. 57); значит, в области малых количеств линейность нарушалась. По этим кривым определяли количество амина в исследуемом растворе. Относительная ошибка составляла 1—3%.

В статье [130] имеются ссылки на другие работы, в которых описывается определение по аналогичным методам других органических соединений.

Ж. IV. Бумага, пропитанная неорганическими ионообменниками

Альберти и Грасини [131] приготовили фильтровальную бумагу, пропитанную фосфатом циркония. С тех пор стали готовить бумагу с такими неорганическими ионообменниками, как окислы циркония и титана [132], молибдат [133] и вольфрамат циркония [134]. В общих чертах процесс приготовления такой бумаги заключается в следующем: пропитывают бумагу раствором катиона, осадок которого намереваются получить, высушивают бумагу, не промывая, погружают в раствор аниона, необходимого для получения осадка, промывают и снова высушивают.

Альберти и Грасини [135] разделяли катионы щелочных металлов на бумаге, пропитанной фосфомолибдатом аммония. Хотя они не смогли подобрать растворитель для разделения сразу всех пяти катионов, им удалось разделить их следующим методом. Первым растворителем для восходящей хроматографии был раствор 0,1 М по азотной кислоте и 0,2 М по нитрату аммония. Пятна цезия ($R_f = 0,00$) и рубидия ($R_f = 0,06$) перекрывались, калий отделялся ($R_f = 0,27$), а пятна натрия ($R_f = 0,73$) и лития ($R_f = 0,78$) также перекрывались. Тогда разрезали полосу бумаги на три части и среднюю (меньшую) использовали для определения калия. Нижнюю часть разрезанной полосы погружали нижним концом в раствор 0,2 М азотной кислоты и 3,5 М нитрата аммония для разделения цезия ($R_f = 0,10$) и рубидия ($R_f = 0,60$). В верхней части полосы разделяли натрий и литий при помощи 95%-ного этилового спирта.

Эдлофф [134] сообщает о восьми бинарных смесях металлов, которые можно разделить на бумаге, пропитанной неорганическими ионообменниками. Састри и Рао [136] исследовали разделение ионов двух валентных состояний одного и того же элемента: железа, урана, цезия, мышьяка, хрома, ванадия, молибдена и ртути. Кабрал [133] разделял радиоактивные кальций, строн-

ций и барий. После проявления хроматограммы он высушивал бумагу и измерял радиоактивность на различных расстояниях от стартовой линии. Кривая радиоактивности относительно расстояния имеет три пика, незначительно перекрывающие друг друга.

На бумаге, пропитанной неорганическими ионсбменниками, разделяли также и органические соединения. Кателли [137] приводит значения R_f для двенадцати аминкслст на бумаге с фосфатом циркония, проявленных при псмши ацетатных буферов с различными рН. Он разделял смеси из двух или трех аминокислот. Подобные исследования с алкалоидами проводили Кассио с сотр. [138].

Ж.V. Бумага, пропитанная жидкими ионообменниками

Теста [139] первым применил ■ хрсматографии бумагу, пропитанную жидкими ионсбменниками. Вначале он нанссил на бумагу водные растворы неизвестного ссстава и стандартные растворы, сушил бумагу, пропитывал 0,2 М раствором три-*n*-октил-аминна в керссине, снсва сушил и затем погружал конец бумаги в водный проявитель. В бслее псздних опытах сн сначала пропитывал бумагу неводным раствором жидкого ионообменника, высушивал ее и использовал как сбычную хроматографическую бумагу. Для этой цели нашли применение и многие другие жидкие ионообменники: окись три-*n*-октилфссфина [140], полиэтилен-имин [141], ди-(2-этилгексил)-фссфат [142] и динсилнафталин-сульфокислота [143]; ими обычно пропитывают бумагу до нанесения на нее сбразца или стандартного раствора.

Серраи и Теста [140] изгстсвили полсски бумаги, содержащие одновременно анионо- и катиснссбменники. Для этого один конец полсски погружали в раствор окиси три-*n*-сктилфссфина и пропитывали им до определенного места. Затем высушивали и пропитывали с противоположного кснца раствором ди-(2-этилгексил)-фссфата до места, пропитанного окисью фссфина. После высушивания бумагу мсжно применять для хрсматографического анализа. Авторы использовали эти полсски для разделения смесей редкоземельных элементов, ксторые нельзя разделить на бумаге, содержащей только один вид жидкого ионообменника.

Хотя на бумаге с жидким ионсбменником разделяли различные металлы и некоторые органические соединения, главной областью их применения является, по-видимсму, разделение редкоземельных элементов. Теста исследовал поведение этих металлов на бумаге, пропитанной три-*n*-октиламином [144], используя для проявления раствор нитрата лития, содержащий 0,002 М азотной кислоты для предотвращения гидролиза. Кривая зависимости R_m для данного проявителя от атомного номера редкозе-

мельного элемента имеет почти линейный вид с тангенсом угла наклона $-0,151$, т. е. среднее значение ΔR_m между двумя соседними элементами равно $0,151$. Поэтому можно написать, что

$$R_{mA} - R_{mB} = 0,151,$$

где А — редкоземельный элемент с атомным номером на единицу меньше, чем у элемента В. Подставив уравнение (105) в это уравнение, получаем

$$\log \frac{E_A}{E_B} = 0,151,$$

$$E_A/E_B = 1,42.$$

Такое высокое отношение коэффициентов избирательности соседних редкоземельных элементов показывает, что хроматография на бумаге, пропитанной три-*n*-октиламином, является эффективным методом для разделения малых количеств редкоземельных элементов.

Серраи и Джерсини [145] изучали разделение щелочноземельных металлов на бумаге, пропитанной ди-(2-этилгексил)-фосфатом, проявляя уксусной кислотой. Кривые R_m для любого катиона в зависимости от логарифма концентрации водородного иона большей частью были линейными с тангенсом угла наклона -2 , что соответствует реакции



Однако, когда концентрация уксусной кислоты была выше $0,6 \text{ M}$ и бумага содержала много жидкого ионообменника, тангенс угла наклона был равен -1 , что соответствует равновесию



где H_2Y_2 — димерная молекула ди-(2-этилгексил)-фосфата.

В другой работе эти же авторы [146] исследовали влияние концентрации ди-(2-этилгексил)-фосфата в бумаге. Ее можно обозначить $[\text{H}_2\text{Y}_2]_p$ и выражать в мкг/см^2 . Оказалось, что концентрация в бумаге не пропорциональна концентрации в бензольном растворе, которым пропитывали бумагу. Производное, подобное производному уравнения (106), показывает, что кривая зависимости R_m от логарифма $[\text{H}_2\text{Y}_2]_p$ должна быть прямой с тангенсом угла наклона, равным числу молекул, вступивших в реакцию с одним катионом. Авторы подтвердили эту взаимосвязь экспериментально, проявляя кальций и магний уксусной кислотой постоянной концентрации, но при различных концентрациях ди-(2-этилгексил)-фосфата в бумаге.

Ж. VI. Сравнение хроматографии на бумаге с колоночной хроматографией

Любой ионообменник, который можно использовать в колонке, можно механически или химически нанести на бумагу. Преимущество хроматографии на бумаге состоит в том, что для исследования требуются гораздо меньшие образцы, устраняется необходимость сбора фракций и идентификации веществ и на анализ затрачивается значительно меньше времени. Кроме того, при разделении радиоактивных компонентов поглощение излучения бумагой гораздо меньше, чем колонкой.

С другой стороны, чувствительность и точность количественного анализа на колонках намного выше, чем при хроматографии на бумаге, из-за высокой относительной ошибки при работе с очень малыми образцами. Действительно, в огромном количестве статей по хроматографии на бумаге идет речь только о качественном анализе. Однако даже в области качественного анализа хроматография на колонке имеет больше преимуществ, так как с ее помощью можно разделить более сложные смеси. Многие из методов хроматографии на бумаге, за исключением двумерной хроматографии, позволяют выделить только три компонента, тогда как колоночную хроматографию с успехом использовали для разделения смеси из пятидесяти веществ. Причиной такого положения в хроматографии на бумаге является большее относительное размывание пятен на бумаге по сравнению с зонами в колонке.

3. ИОНООБМЕННИКИ НА ОСНОВЕ УГЛЕВОДОВ

Успешное применение в хроматографии на бумаге целлюлозы с ионогенными заместителями (разд. Ж. II. а) подало мысль Соберу и Петерсону [147] использовать замещенную целлюлозу в виде хлопьев или порошка в качестве неподвижной фазы в ионообменной колоночной хроматографии. Из-за крупнопористой структуры целлюлозы даже очень большие ионы, как, например, белка, быстро диффундируют внутрь целлюлозных ионообменников, а поэтому и обмен происходит быстро. Наоборот, ионы такого же размера не могут проникнуть в обыкновенные смолы или неорганические ионообменники. Собер и Петерсон описывают разделение 270 мг диализованных, лиофилизированных белков почки на колонке с 5 г диэтиламиноэтилцеллюлозы при вымывании 0,005 М раствором фосфата с рН 7,0, который постепенно понижался вследствие замены этого раствора на 0,1 М Na_2HPO_4 в 0,5 М хлориде натрия. На выходной кривой хорошо различаются три пика.

3.1. Приготовление целлюлозных ионообменников

Для приготовления целлюлозных ионообменников в виде порошка или хлопьев можно использовать те же реакции, при помощи которых вводили ионогенные группы в бумагу (разд. Ж. II) [148]. В продаже имеются продукты «биорад» в форме небольших цилиндров со средним диаметром 18 мкм и высотой 80 мкм.

Можно получить целлюлозные ионообменники с более высокой обменной емкостью, чем в табл. 55; но они сильно набухают в воде, становясь студнеподобными и задерживая жидкость при хроматографировании. Этого можно избежать путем обработки целлюлозы сшивающим реагентом, например формальдегидом или щелочным 1,3-дихлорпропаном-2. Например, Гутри и Баллок [149] получали диэтиламиноэтилцеллюлозу, трижды обрабатывая хлопок раствором гидроокиси натрия и диэтиламино-2-хлорэтаном. Каждая обработка приводила к дополнительному замещению; обменная емкость продуктов после каждой обработки была 0,75, 1,69 и 2,57. Последний продукт оказался настолько студнеподобным, что он совершенно забил бы колонку, однако аналогичный продукт, приготовленный из целлюлозы, предварительно сшитой формальдегидом, показал хорошие хроматографические свойства при обменной емкости 2,92.

В следующей статье Гудри с сотр. [150] появились серьезные сомнения относительно состава продуктов, которые они раньше считали сильноосновными целлюлозными ионообменниками. Они полагали, что из диэтиламиноэтилцеллюлозы можно получить четвертичные соединения с метилиодидом или этилбромидом только в условиях абсолютного отсутствия влаги, что не соблюдалось ими в прежних попытках приготовить четвертичный ионообменник. Чтобы доказать, что в продажном препарате триэтиламиноэтилцеллюлозы содержатся главным образом диэтиламиноэтильные группы «при совсем незначительном превращении их в четвертичное соединение», они описали следующий опыт. Около 1 г ионообменника в Cl^- -форме полностью превращали в OH^- -форму, замочив в 100 мл 0,01 М водного раствора гидроокиси натрия. В доказательство того, что им удалось синтезировать сильноосновной ионообменник на основе четвертичных оснований, авторы приводят данные кондуктометрического и потенциометрического титрований.

Ведер [151] приготовил много различных препаратов эктеол-целлюлозы, изменяя соотношение эпихлоргидрина и триэтаноламина. В большинстве опытов он использовал 30 г целлюлозы и все 55 мл эпихлоргидрина и триэтаноламина. Значения обменной емкости полученных продуктов находились между 0,05—0,60, причем максимальное значение соответствовало 35 мл эпихлоргидрина и 20 мл триэтаноламина. Воспроизведя методику Петер-

сона и Со
ной емк
Амфиг
также [1
метило
β-этилен
вой кист
[152].

Е. Ра
120 мл 3%
дукт мог
его обраб
во фосфа
частью с
свободны
ник.

Так к
напомина
приготов
обработа
привело
группы
—ОРО(О
Сефад
производ
ным обра
лекул. Н
в поры ге
вании сме
выходят р
ные свойс
— C_2H_4 —

3.11.

По сра
ионообмен
ченных из
благодаря
обменника
дивинилбен
но эти смо
слишком с
нию концен
сколько на
нения целл

сона и Собера [148], ему удалось даже получить продукт с обменной емкостью 0,78.

Амфипротонные целлюлозные ионообменники были получены также [152] в результате реакции между целлюлозой и сложными метиловыми или этиловыми эфирами этиленимино-N-уксусной, β -этиленимино-N-пропионовой или β -этиленимино-N-этилфосфоной кислот с последующим гидролизом сложноэфирных групп [152].

Е. Рандерат и К. Рандерат [153] пропитали 20 г целлюлозы 120 мл 3%-ного раствора полиэтиленимина. После промывки продукт мог использоваться в качестве анионсменника. Если же его обработать солью Грэхэма и промыть, то некоторое количество фосфат-ионов с длинной цепью свяжется с иминными группами частью своего заряда, а другие группы $-\text{PO}_4^-$ цепи останутся свободными и препарат будет действовать как катионсменник.

Так как крахмал является углеводом и структура его очень напоминает структуру целлюлозы, его также использовали для приготовления ионосменника. Для этого Уэтстейн и сотр. [154] обработали крахмал оксихлоридом фосфора и пиридином, что привело к замещению некоторых атомов водорода в крахмале на группы $-\text{ORO}(\text{OH})_2$ и сшиванию посредством групп $-\text{ORO}(\text{OH})\text{O}-$.

Сефадекс представляет собой сшитый гель декстрана. Его производят с различной степенью сшитости и используют главным образом для разделения смесей на фракции по размерам молекул. Небольшие молекулы растворенного вещества проникают в поры геля гораздо легче больших молекул. Поэтому при вымывании смеси водой на колонке с сефадексом большие молекулы выходят раньше небольших. Чтобы придать сефадексу ионообменные свойства, в него вводят ионогенные группы-заместители $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $-\text{CH}_2\text{CCCN}$ или $-\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$.

3.II. Применение целлюлозных ионообменников

По сравнению с ионообменными смолами и неорганическими ионообменниками главным преимуществом обменников, полученных из углеводов, является их крупнопористая структура, благодаря которой большие ионы легко проникают внутрь ионообменника. Известно, что смолы с достаточно низким содержанием дивинилбензола также отличаются высокопористой структурой, но эти смолы пропускают жидкость с недостаточной скоростью, слишком сильно набухают и сжимаются, что приводит к изменению концентрации соли. В этой книге будет приведено еще несколько наглядных примеров из многочисленных случаев применения целлюлозных ионообменников.

3.11.а. Белки

Собер с сотр. [155] исследовал поведение сыворотки крови лошади и человека на колонках размером 44 см × 4,5 см², заполненных диметиламиноэтилцеллюлозой, при использовании 0,005 М фосфата натрия с рН 7,0 в начале каждого вымывания. Значения рН постепенно понижали, а концентрацию фосфата и хлорида натрия соответственно повышали. Скорость течения поддерживалась постоянной около 0,041 см/мин за счет постоянной высоты промывного раствора над ионообменником в колонке (100 см). В образцах содержалось около 140 мг белкового азота. На полное вымывание уходило 8 дней. Выходная кривая показала частичное разделение 10—20 компонентов.

Фахей и Хорбетт [156] разделили γ-глобулины человека на пять фракций в колонке длиной 30 см с тем же ионообменником. Фракции отличались по иммунологическим свойствам.

В работе Финлайсона и Мозессона [157] дан пример высокой разделяющей способности диэтиламиноэтилцеллюлозы. Авторы использовали метод Бломбека [158] для разделения фракции плазмы человеческой крови; после хроматографирования этого образца получили два не полностью разделенных пика. Первый пик соответствует 77% белка в образце; при повторной хроматографии вещества, соответствующего второму пику, оказалось, что в нем содержится 34% вещества первого пика. Таким образом, фракция Бломбека содержала 85% первой субфракции и 15% второй. Эти две субфракции нельзя различить ни по их поведению в ультрацентрифуге, ни при помощи иммунологических реакций, ни по растворимости в водном спирте, ни по времени свертывания, ни по УФ-спектрам или по концевым аминокислотам. Они немного различались по поведению при электрофорезе, причем большая субфракция была несколько менее отрицательна при рН 5,5 и 8,6.

Робинзон с сотр. [159] использовали хроматографию для выделения двух ферментов из экстракта коркового вещества почки свиньи. Эти ферменты катализируют окисление (—)-α-оксикислот по следующему уравнению:



но один из них действует на кислоты с короткой цепью, а другой на кислоты с длинной цепью.

Айнбендер с сотр. [160] отделил вирус полиомиелита от вируса SV₄₀ на колонке длиной 10 см с диэтиламиноэтилцеллюлозой.

Для очистки трипсина и трипсиногена быка Мару с сотр. [161] использовал колонку с карбоксиметилцеллюлозой.

3.II.6. Нуклеотиды

Стехелин и сотр. [162] частично деполимеризовали рибонуклеиновую кислоту из дрожжей при помощи рибонуклеазы поджелудочной железы. Затем пропускали образец через колонку длиной 30 см с диэтиламиноэтилцеллюлозой и вымывали раствором бикарбоната аммония, постепенно повышая концентрацию аммиака. На элюентной кривой получается двадцать один пик не полностью разделенных компонентов. Первые тринадцать из них идентифицировали как нуклеотиды состава Ц, У, АЦ, АУ, ГЦ, ГУ + ААЦ, ААУ, ГАЦ, АГЦ, ГАУ, АГУ, ГГЦ и ГГУ, где использованы следующие обозначения: А — аденин, Г — гуанидин, У — уридин и Ц — цитидин. Последние восемь пиков на хроматограмме принадлежали, по-видимому, неидентифицированным тетрануклеотидам.

3.II.в. Углеводы

Дюель с сотр. [163] хроматографировал пшеничный крахмал на колонке с диэтиламиноэтилцеллюлозой, вымывая водой и водным раствором гидроокиси натрия со ступенчато растущей концентрацией. Четыре четких пика на выходной кривой соответствовали крахмалу различной степени полимеризации, причем более крупные молекулы вышли первыми. Эти же авторы [164, 165], исследуя структуру пектина, гидролизовали его тремя различными способами (кислотным, щелочным и ферментативным), а гидролизаты хроматографировали. В каждой из полученных пяти фракциях были обнаружены сложноэфирные группы и полигалактуроновая кислота. Это позволило сделать выводы не только о структуре пектина, но и о различиях в положении сложноэфирных групп, гидролизованных тремя различными способами.

3.II.г. Различные случаи разделения органических веществ

Эшельман с сотр. [166] рекомендовали следующий метод определения тризамещенных глицеридов в жирах:

Образец обрабатывают меркаптоуксусной кислотой, причем Н и $-\text{SHCH}_2\text{COOH}$ присоединяются к двойным связям и ненасыщенные жиры превращаются в кислоты. Встряхивают с этиловым спиртом, петролевым эфиром, водой и аммиаком и отбрасывают водную фазу, в которой содержатся избыток меркаптоуксусной кислоты и немного ее глицеридов. Органическую фазу вводят в колонку с диэтиламиноэтилцеллюлозой для отделения остатка глицеридов меркаптоуксусной кислоты. Вытекший с колонки раствор выпаривают и взвешивают сухой остаток ненасыщенных жиров. К сожалению, в остатке содержится также небольшое количество двузамещенного моноолеинового глицерида, который не реагирует с меркаптоуксусной кислотой. Поэтому надо вносить поправку по одному из следующих способов: 1) определить иодное число остатка и вычислить вес ненасыщенного компонента,

предположив, что это глицерид одной молекулы олеиновой кислоты и двух молекул насыщенной жирной кислоты, которая содержится в образце в гораздо большем количестве; 2) повторять весь процесс до тех пор, пока количество ненасыщенного соединения в остатке не станет незначительно малым, о чем судят по иодному числу.

По данным, полученным для образца свиного сала, видно, насколько значительно загрязнение остатка ненасыщенными жирами. Первый остаток содержит 6,72% образца, и иодное число его 19,6. Каждое повторное проведение процесса давало меньший остаток с более низким иодным числом. После трех повторений остаток составлял 2,72% образца при иодном числе 2,4.

Иногда к пищевым продуктам животного происхождения добавляют очень малое количество четвертичных соединений аммония. Колориметрическому определению этих соединений мешают жиры и окрашенные вещества в образце. Меткаф [167] рекомендовал следующий метод.

Хлороформный экстракт образца пропускают через колонку с карбоксиметилцеллюлозой. Четвертичные соединения азота удерживаются ионообменником. Колонку промывают этиловым спиртом и водой. Затем пропускают 1 М раствор соляной кислоты в этиловом спирте и, наконец, воду. Тогда четвертичные соединения переходят в фильтрат. К фильтрату добавляют бромфеноловый синий и встряхивают с хлороформом. Четвертичные атомы азота с эквивалентным количеством анионов индикатора переходят в органическую фазу, в которой фотометрически определяют количество бромфенолового синего. Автор проанализировал восемь образцов пищевых продуктов, к которым было добавлено от 4 до 120 ч. на млн. четвертичных соединений аммония. Относительная ошибка была 4%.

Хендриксон и Баллоу [168] использовали колонку с диэтиламиноэтилцеллюлозой для выделения трех инозитидов (производных циклогексангексола) из человеческого и бычьего мозга. Они подвергли фракцию Фолха из мозговой ткани градиентному вымыванию, используя в качестве промывного раствора смесь хлороформа, метилового спирта и воды с 0,0—6,0 М концентрацией ацетата аммония. Первым вымывался комплекс кальция с фосфоинозитидом, пик которого был хорошо отделен от других соединений. За ним следовали два сильно перекрывающихся пика двух неидентифицированных липоидов, а потом почти количественно разделенные пики ди- и трифосфоинозитидов.

3.11.д. Неорганические ионы

Применение фосфата целлюлозы основывается на его способности прочно сорбировать церий, торий, уран(IV), уран(VI), титан, цирконий и железо(III) даже из 5 М раствора сильной кислоты.

Хед с сотр. [169] использовали этот ионообменник для отделения значительных количеств тория от большинства других компонентов минерала монацита.

Они обрабатывали 1 кг горной породы 1,1 л концентрированной серной кислоты, разбавляли до 5 л, отфильтровывали и затем разбавляли до 15 л. Раствор пропускали через колонку размером 85 см \times 3,8 см² с фосфатом целлюлозы, пока не начинал выходить торий. Из колонки 1,0 М карбонатом аммония вымывали большую часть тория. Типичный образец горной породы содержал 6,8% окиси тория и 50% окислов редкоземельных элементов, т. е. их весовое соотношение было 0,136. После пропускания раствора через колонку весовое соотношение окислов в колонке стало 67. Так как карбонат-ион комплексуется только с торием, пропускание через колонку увеличивало это соотношение в 930 раз.

Следы меди, свинца, кадмия и цинка можно определять методом квадратно-волновой полярографии, причем их совместное присутствие не мешает определению. Этот метод используют для анализа следов этих металлов в уране после их предварительного отделения от урана.

Для этой цели Гуд и Кэмпбел [170] применяли фосфатную целлюлозу. Навеску образца в 0,5 г растворяли в соляной кислоте при помощи перекиси водорода и выпаривали раствор досуха. Остаток растворяли в 2 мл 1 М соляной кислоты, переносили в колонку с 3 г фосфатной целлюлозы и вымывали 2 М соляной кислотой. Из колонки вымывались медь, свинец, кадмий и цинк, а на колонке оставались уран и железо. Перед проведением полярографического анализа необходимо разрушить следы органического вещества в фильтрате выпариванием с азотной и хлорной кислотами. Уран можно было бы вымыть раствором карбоната натрия, но тогда ионообменник превращается в студнеобразную массу и не обеспечивает нужной скорости течения раствора. Поэтому для каждого разделения применяли свежую колонку.

И. ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В тонкослойной хроматографии [171] неподвижную фазу (обычно неорганический сорбент) при помощи связующего закрепляют в виде равномерного тонкого слоя на гладкой плоской поверхности, например на пластинке из стекла или пластика. Методика анализа очень напоминает хроматографию на бумаге. Образцы наносят в виде пятен на некотором расстоянии от одного конца пластинки, который затем погружают в сосуд с промывным раствором. Последний поднимается вверх по неподвижной фазе за счет ее капиллярности и перемещает пятна с различной скоростью. В тонкослойной хроматографии также можно применять двумерный метод. Главное преимущество тонкослойной хроматографии перед хроматографией на бумаге заключается в большей скорости миграции и меньшей продолжительности процесса разделения. В ионообменной тонкослойной хроматографии можно работать с любым ионообменником в качестве неподвижной фазы.

И.1. Целлюлозные обменники

Для разделения нуклеотидов Рандерат [172] сначала использовал эктеол-целлюлозу, но позднее [173] он перешел на поли-

(этиленмин)-целлюлозу. Типичным примером его работы [174] является разделение методом двумерной хроматографии трифосфатов цитозина, аденина, гуанина, урацила, гипоксантина, дезоксицитозина, дезоксиаденина, дезоксигуанина и дезокситимина и отделение от соответствующих дифосфатов. Сначала для вымывания используют 1,0 М хлористый литий, насыщенный борной кислотой. Последняя образует комплексные боратные анионы с невосстановленными соединениями; с дезоксисоединениями комплексы не образуются: они имеют меньший отрицательный заряд и вымываются гораздо быстрее. После сушки пластинки и промывания метанолом для удаления борной кислоты и хлористого лития в том же направлении пропускают второй раствор — 0,8 М хлористый литий в 1 М уксусной кислоте; при этом соединения разделяются по их константам ионизации. После высушивания пластинку снова промывают метиловым спиртом и проявляют раствором сульфата аммония в направлении, перпендикулярном предыдущему.

В работе [175] сообщаются значения R_f для 20 аминокислот на диэтиламиноэтилцеллюлозе с девятью различными проявителями. Виланд и Детерманн [176] разделили две дегидрогеназы молочной кислоты на диэтиламиноэтил-сефадексе, проявляя 0,020 М фосфатным буфером с pH 7,2 при возрастающей концентрации хлористого натрия.

И.И. Ионообменные смолы

Хюттенрауш с сотр. [177] первый применил ионообменные смолы для тонкослойной хроматографии. Получить слой достаточной механической прочности было трудно, но все же удалось разделить большую часть компонентов комплекса витамина В на тонком слое карбоксильной смолы с небольшим количеством коллодия в качестве связующего. Для разделения радиоактивных хлорид-, бромид- и иодид-ионов Бергер и сотр. [178] использовали дауэкс 1-X10 с целлюлозой в качестве связующего. Кривая радиоактивность — расстояние от стартовой линии напсминала кривую вымывания с колонки. Ни один из трех ионов не отделился полностью. Шерма [179] разделял металлы на дауэксе 1 и дауэксе 50, закрепленных на пластинке крахмалсм, вымывая в первом случае 0,6 М соляной кислотой в 90%-ном метаноле, а во втором 0,50 М соляной кислотой в 74%-ном ацетоне. Автору удалось разделить смесь двухкомпонентных смесей металлов, но он, по-видимому, не смог добиться полностью разделения трехкомпонентного образца. По всей вероятности, причина плохого разделения заключается в медленной диффузии ионов через смолу в почти безводной среде.

И. III. Другие виды ионообменников

В работе [180] приведены значения R_f для восьми металлов в тонких слоях гидроокиси и фосфата циркония при вымывании соляной кислотой, хлоридом и нитратом аммония. Холзапелл с сотр. [181] исследовал поведение редкоземельных элементов в тонких слоях диатомитовой земли, пропитанной ди-(2-этилгексил)-фосфатом с использованием в качестве промывного раствора азотной или соляной кислоты. Он приводит различные значения R_f и хроматограммы полного разделения девяти смесей из трех или четырех металлов, в частности смесей соседних редкоземельных элементов.

К. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РАЦЕМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Делались неоднократные попытки разделить хроматографически рацемические соединения. Некоторые опыты основывались на адсорбционной хроматографии с помощью оптически активных природных продуктов, например лактозы [182, 183] или крахмала [184—186], в качестве неподвижной фазы (табл. 58).

Целлюлозу использовали как неподвижную фазу для разделения некоторых аминокислот методом хроматографии на бумаге [187, 188]. Некоторые из этих кислот удалось легко разделить, а другие дали отрицательные результаты. Дальглейш [188] попытался объяснить эту неудачу строением молекул. По его мнению, чтобы произошло разделение, аминокислота должна иметь контакт с целлюлозой в трех точках. Одна из точек может обуславливаться вандерваальсовыми силами между бензольным кольцом и кольцом декстрозы в целлюлозе. Водородные связи между гидроксильными группами целлюлозы и карбоксильными и аминогруппами кислоты образуют еще две точки контакта. Кроме того, все три точки контакта могут находиться вблизи асимметричного атома углерода аминокислоты. Большинство экспериментальных наблюдений совпадают с утверждением Дальглейша. Несмотря на то что некоторые рацемические аминокислоты дают два хорошо разделенных пятна, лишь очень мало кислот можно разделить методом обычной бумажной хроматографии. Котак с сотр. [187] на колонке с фильтровальной бумагой диаметром 9 см и высотой 15 см полностью разделил 250-миллиграммовый образец тирозин-3-сульфокислоты. Лейч с сотр. [190] добился частичного разделения миндальной кислоты вымыванием с сефадекса G-25 3,0 M водным раствором хлорида натрия.

К. I. Оптически активные анионообменники

Грубхсфер и Шлит [191] впервые успешно применили оптически активные ионообменные смолы для хроматографического

Некоторые случаи

Номер опыта	Неподвижная фаза	Колонка		Рацемические вещества
		высота, см	площадь сечения, см ²	
1	Лактоза	130	79	<i>n</i> -Фенилен-бис-имино-камфора
2	Лактоза	84	44	Основание Троджера
3	Крахмал	45	2,8	Миндальная кислота
4	Крахмал	150	2,0	То же
5	Сефадекс G-25	310	0,78	» »
6	Хининовый эфир амберлита IRC-50	100	1,1	» »
7	Бруциновая смола	120	1,1	» »
8	Смола с группой $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	490	0,27	Натриевая соль миндальной кислоты
9	Оптически активный жидкостный анионообменник			То же
10	Амберлит CG-50 $(-)\text{-Co(en)}_3\text{R}_3$	16	1,3	KCoEDTA
11	Дауэкс 1-X4, $(+)\text{-}$ тарtratная форма	55	2,3	$\text{Co(en)}_3\text{Br}_3$
12	Дауэкс 50-W-X2, натриевая форма	1000	1,3	Сложный эфир бутанола-2 и $(-)$ -миндальной кислоты
13	Дауэкс 50-W-X2, натриевая форма	320	0,78	Сложный эфир 3-метилбутанола-2 и $(+)\text{-}$ молочной кислоты

разделения. Они обработали карбоксильную смолу амберлит ХЕ-64 сульфурилхлоридом для превращения групп $-\text{COOH}$ в $-\text{COCl}$ -группы, а затем хинином. По мнению этих авторов, карбонильная группа реагирует с гидроксильной группой хинина с образованием сложного полиэфира, который может оказаться слабоосновной смолой из-за аминогруппы хинина. В сложноэфирные группы хинина превращалось менее 16% первоначально имеющих карбоксильных групп. В табл. 58 показаны замечательные разделяющие свойства этих смол. Другие исследователи обрабатывали хлорметилированные полистирольные смолы оптически активными третичными аминами с целью получения оптически активных сильноосновных анионообменных смол. Суда и Ода [192] использовали для этого бруцин, а Лотт и Рима [193] $(-)\text{-N,N}$ -диметил- α -фенэтиламин.

Романо с сотр. [194] синтезировал оптически активный жидкий анионообменник $(-)\text{-N}$ -(1-нафтил)-метил- α -метилбензиламин $\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$, которому они дали тривиальное название S-амин. Опыты по изучению равновесия между

Таблица 58

хроматографического разделения

Количество, ммоль	Подвижная фаза	Время, мин	Найдено		α	Литература
			количество, ммоль	чистота, %		
0,075	Легкий бензин + бензол (8:1)	60	0,0068	7,7		182
24	Петролейный эфир	120	0,080	26		183
13	Вода		0,67	28		184
1,6	»	21	0,028	100	0,06	185, 186
0,71	0,3 M NaCl		0,099	17		190
88	Хлороформ	38	0,0055	100		191
30	Вода	9,3	0,063	27		192
5,0	Вода	200	0,35	8,0	0,005	193
					0,42	194
1,0	0,2 M KCl		1,0	100		196
0,80	Вода	1,2	0,0054	40		196
32	Вода	650	7,2	100	0,082	197
26	0,50 M Na ₂ SO ₄	200	2,7	100	0,10	198

раствором хлоргидрата этого амина в хлороформе и водным раствором натриевой соли рацемической миндальной кислоты показали, что коэффициент селективности соли $(+)\text{-}$ миндальной кислоты относительно соли $(-)\text{-}$ миндальной кислоты равен 1,22—1,42 в зависимости от концентрации растворов. Попытки применить этот жидкостный анионообменник для хроматографического разделения оказались безуспешными, так как не был подобран подходящий носитель.

Тогда исследователи использовали противоточный аппарат Крега, состоящий из 200 трубок по 80 мл каждая. В каждой трубке в качестве неподвижной фазы находились 40,0 мл 0,151 M (почти насыщенного) раствора хлорида S-аммония. Образец натриевой соли $(\pm)\text{-}$ миндальной кислоты в количестве 12,1 ммоль элюировали через аппарат при помощи 5,00 M водного раствора хлористого натрия. Хотя энантиомеры полностью не разделились, было получено по 3,0 ммоль каждого из них с оптической чистотой 99,96%. В этом же опыте тот же аппарат использовали для вытеснительной хроматографии. Неподвижной фазой была

Некоторые случаи

Номер опыта	Неподвижная фаза	Колонка		Рацемические вещества
		высота, см	площадь сечения, см ²	
1	Лактоза	130	79	<i>n</i> -Фенилен-бис-имино-камфора
2	Лактоза	84	44	Основание Троджера
3	Крахмал	45	2,8	Миндальная кислота
4	Крахмал	150	2,0	То же
5	Сефадекс G-25	310	0,78	» »
6	Хининовый эфир амберлита IRC-50	100	1,1	» »
7	Бруциновая смола	120	1,1	» »
8	Смола с группой $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	490	0,27	Натриевая соль миндальной кислоты
9	Оптически активный жидкостный анионообменник			То же
10	Амберлит CG-50, $(-)\text{-Co(en)}_3\text{R}_3$	16	1,3	KCoEDTA
11	Дауэкс 1-X4, $(+)\text{-}$ -тарtratная форма	55	2,3	$\text{Co(en)}_3\text{Br}_3$
12	Дауэкс 50-W-X2, натриевая форма	1000	1,3	Сложный эфир бутанола-2 и $(-)$ -миндальной кислоты
13	Дауэкс 50-W-X2, натриевая форма	320	0,78	Сложный эфир 3-метилбутанола-2 и $(+)\text{-}$ -молочной кислоты

разделения. Они обработали карбоксильную смолу амберлит ХЕ-64 сульфурилхлоридом для превращения групп $-\text{COOH}$ в $-\text{COCl}$ -группы, а затем хинином. По мнению этих авторов, карбонильная группа реагирует с гидроксильной группой хинина с образованием сложного полиэфира, который может оказаться слабоосновной смолой из-за аминогруппы хинина. В сложноэфирные группы хинина превращалось менее 16% первоначально имеющихся карбоксильных групп. В табл. 58 показаны замечательные разделяющие свойства этих смол. Другие исследователи обрабатывали хлорметилированные полистирольные смолы оптически активными третичными аминами с целью получения оптически активных сильноосновных анионообменных смол. Суда и Ода [192] использовали для этого бруцин, а Лотт и Риман [193] $(-)\text{-N,N}$ -диметил- α -фенэтиламин.

Романо с сотр. [194] синтезировал оптически активный жидкий анионообменник $(-)\text{-N}$ -(1-нафтил)-метил- α -метилбензиламин $\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$, которому они дали тривиальное название S-амин. Опыты по изучению равновесия между

хроматографического разделения

Таблица 58

Количество, ммоль	Подвижная фаза	Время, ч	Найдено		ϵ	Литература
			количество, ммоль	чистота, %		
0,075	Легкий бензин + бензол (8:1)	60	0,0068	7,7		182
24	Петролейный эфир	120	0,080	26		183
13	Вода		0,67	28		184
1,6	»	21	0,028	100	0,06	185, 186
0,71	0,3 М NaCl		0,099	17		190
88	Хлороформ	38	0,0055	100		191
30	Вода	9,3	0,063	27		192
5,0	Вода	200	0,35	8,0	0,005	193
					0,42	194
1,0	0,2 М KCl		1,0	100		196
0,80	Вода	1,2	0,0054	40		196
32	Вода	650	7,2	100	0,082	197
26	0,50 М Na ₂ SO ₄	200	2,7	100	0,10	198

раствором хлоргидрата этого амина в хлороформе и водным раствором натриевой соли рацемической миндальной кислоты показали, что коэффициент селективности соли (+)-миндальной кислоты относительно соли (—)-миндальной кислоты равен 1,22—1,42 в зависимости от концентрации растворов. Попытки применить этот жидкостный анионообменник для хроматографического разделения оказались безуспешными, так как не был подобран подходящий носитель.

Тогда исследователи использовали противоточный аппарат Крега, состоящий из 200 трубок по 80 мл каждая. В каждой трубке в качестве неподвижной фазы находились 40,0 мл 0,151 М (почти насыщенного) раствора хлорида S-аммония. Образец натриевой соли (\pm)-миндальной кислоты в количестве 12,1 ммоль элюировали через аппарат при помощи 5,00 М водного раствора хлористого натрия. Хотя энантиомеры полностью не разделились, было получено по 3,0 ммоль каждого из них с оптической чистотой 99,96%. В этом же опыте тот же аппарат использовали для вытеснительной хроматографии. Неподвижной фазой была

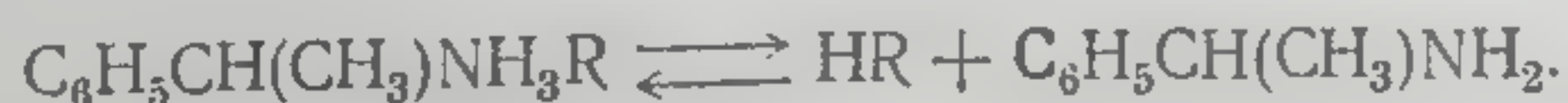
0,100 М хлорид S-аммония в Cl-форме по 40,0 мл в каждой трубке. В аппарат вводили шестьдесят семь порций по 40,0 мл 0,100 М водного раствора натриевой соли (\pm)-миндальной кислоты, ■ затем 0,100 М водный раствор гидроокиси натрия в качестве вытесняющего раствора. Было получено 36 ммолей (—)-энантиомера соли миндальной кислоты с оптической чистотой 99% и выше. Нужно было бы получить ■ равное количество (+)-изомера с такой же степенью чистоты; однако вытесняющий раствор гидроокиси натрия не только вступает в ионообменную реакцию, но реагирует также с неподвижной фазой по реакции



Единственным растворителем, ■ котором хлорид S-аммония довольно хорошо растворяется и потому может быть жидкостным ионообменником, является хлороформ. Однако растворы бензолсульфоната S-аммония в нитробензоле имеют ряд преимуществ перед растворами хлорида S-аммония в хлороформе [194a]: 1) растворимость бензолсульфоната в нитробензоле больше, чем хлорида в хлороформе; 2) растворимость бензолсульфоната в воде меньше, чем хлорида; 3) возможно, что водный раствор гидроокиси натрия будет лучшим вытесняющим раствором, если ионообменник растворен в нитробензоле; 4) коэффициент селективности соли (+)-миндальной кислоты относительно соли (—)-миндальной кислоты имеет несколько большее значение в случае бензолсульфоната S-аммония в нитробензоле, чем хлорида в хлороформе.

К.И. Оптически неактивные смолы с оптически активными обмениваемыми ионами

Когда раствор рацемического неэлектролита проходит через колонку ионообменной смолы, вполне можно ожидать, что произойдет частичное разделение, если матрица, фиксированные ионогенные группы или обмениваемые ионы будут оптически активными. Так как легче синтезировать неподвижную фазу с асимметрическими атомами обмениваемых ионов, Лейч [195] применял для разделения неэлектролитов дауэкс 50-X2 с оптически активными обмениваемыми ионами. Для этой цели он использовал только четвертичные ионы аммония, чтобы избежать потери первичных, вторичных и третичных обмениваемых ионов аммония по реакции



В опытах с ионом N,N,N-триметил- α -фенэтиламмония в качестве обмениваемого и α -фенэтанола или метиловым эфиром миндальной кислоты как рацематов были получены отрицательные результаты. Слабое, но явное разделение α -фенэтанола было

получено на смоле в (—)-метилбруциновой форме, но неустойчивость обмениваемого иона вызывала осложнения.

Иошино с сотр. [196] также не смогли разделить миндальную кислоту и анионные комплексы кобальта(III) при использовании (—)-кобальт(III)-трис-этилендиаминной формы дауэкса 50W-X4. Однако в случае оптически активного обмениваемого иона $\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3^{3+}$ в амберлите CG 50 (карбоксильная смола) они добились количественного разделения аниона CoEDTA^- в виде соли калия. Вследствие ионобменной реакции



некоторое количество катионных комплексов кобальта выходит с колонки вместе с анионными комплексами, поэтому фильтрат очищали на короткой колонке с дауэксом 50W-X4 в K^+ -форме.

Эти же исследователи добились частичного разделения трис-этилендиаминбромида кобальта(III) на колонке с дауэксом 1-X4 в (+)-тарtratной форме. Фильтрат пропускали через колонку с дауэксом 1 в OH^- -форме, чтобы предотвратить загрязнения разделенных катионов кобальта тартратом.

К.III. Хроматографическое разделение диастереоизомеров на оптически неактивной неподвижной фазе

Реакция между рацемическим спиртом, например бутанолом-2 и оптически активной кислотой, например (—)-миндальной, приводит к образованию двух диастереоизомеров. Они различаются между собой по физическим свойствам, и поэтому их можно разделить на оптически неактивной ионообменной смоле. Последующий гидролиз разделенных диастереоизомерных сложных эфиров еще больше способствует разделению спирта. Шпиц с сотр. [197] использовал этот метод для разделения бутанола-2 и получил 2,2% образца практически 100%-ной оптической чистоты.

Лейч с сотр. [195, 198] нашел, что для этой цели более подходит (+)-молочная кислота, чем миндальная, потому что лактат любого спирта лучше растворяется в воде, чем соответствующий сложный эфир миндальной кислоты. Большая растворимость позволяет работать с более концентрированными растворами сложного эфира, а значит, и с большими образцами для данной колонки. Кроме того, более гидрофильные свойства лактатов приводят к меньшим значениям S , а это позволяет проводить разделение с меньшим объемом промывного раствора. Кроме того, вымывающую хроматографию при последующем увеличении соотношения S_2/S_1 для диастереоизомерных сложных эфиров можно применять для некоторых лактатов, тогда как соответствующие сложные эфиры миндальной кислоты слишком мало растворимы

в растворе соли, чтобы получилось хорошее разделение. Этим методом Лейч более тщательно изучал разделение 3-метилбутанола-2 (табл. 58). Для разделения пентанола-2 и гексанола-2 были получены менее удовлетворительные результаты.

Диастереоизомерные сложные эфиры были также разделены методом газо-жидкостной хроматографии [199].

В табл. 58 приведены результаты некоторых хроматографических разделений. В шестой графе указаны количества рацемических или диастереоизомерных веществ, вносимых в колонку, в восьмой графе приведено время, необходимое для хроматографирования, без учета времени, затраченного на приготовление колонки. В девятой графе приведены количества одного энантиомера (или диастереоизомера), а степень его оптической чистоты указана в десятой графе. Вообще говоря, «обнаружение» заключалось в определении количества и оптической чистоты энантиомера (или диастереоизомера) во фракции фильтрата без отделения от большого объема растворителя и, возможно, от других растворенных веществ. Параметр ε (одиннадцатая графа) определяется по уравнению

$$\varepsilon = 1 - (C_2/C_1),$$

где C_2 и C_1 — коэффициенты распределения обоих энантиомеров или диастереоизомеров. Обычно при высоких значениях ε разделение идет лучше.

Количества и оптическая чистота энантиомеров, полученных при хроматографическом разделении, не настолько высоки, чтобы этот метод мог конкурировать с классическим методом фракционной кристаллизации диастереоизомерных солей. Тем не менее данные табл. 58 показывают, что хроматографическое разделение их возможно и что дальнейшие исследования в этой области сделают хроматографические методы ценными для практического применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kunin R., Meitzner E., Bortnick N., J. Am. Chem. Soc., 84, 305 (1962).
2. Kun K. A., Kunin R., J. Polymer Sci., B2, 587 (1964).
3. Millar J. R., Smith D. G., Marr W. E., Kressman T. R. E., J. Chem. Soc., 1963, 218.
4. Millar J. R., Smith D. G., Marr W. E., Kressman T. R. E., J. Chem. Soc., 1963, 2779.
5. Millar J. R., Smith D. G., Marr W. E., Kressman T. R. E., J. Chem. Soc., 1964, 2740.
6. Kunin R., Meitzner E. F., Oline J. A., Fisher S. A., Frisch N. W., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Development, 1, 140 (1962).
7. Dahlberg J., Samuelson O., Svensk Chem. Tidskr., 75, 178 (1963).
8. Fritz J. S., Waki H., Anal. Chem., 35, 1079 (1963).
9. Fritz J. S., Greene R. G., Anal. Chem., 36, 1095 (1964).
10. Emken E. A., Scholfield C. R., Dutton H. L., J. Am. Oil Chemists' Soc., 41, 388 (1964).
11. Cassidy J. E., Streuli C. A., Anal. Chim. Acta, 31, 86 (1964).
12. Millar J. R., J. Chem. Soc., 1960, 1311.

13. Ha
14. Ha
15. Ro
16. Me
17. Te
18. H
19. H
20. Ma
21. Ba
22. Sch
23. Car
24. Sin
25. Spe
26. Rot
27. Har
28. Fel
29. Ho
30. Han
31. Cap
32. Grub
33. Zem
34. Amp
35. Kra
36. род
1959
37. Mae
38. Ahr
39. Ahr
40. Nyl
41. Nyl
42. Baer
43. Clea
44. Albe
45. Ahr
Cher
46. Baets
47. Bonn
48. Oster
49. Gal
50. Phil
51. Cam
52. Inoue
53. Krtit
54. Broad
55. Chem
Smit
(1959)
56. Krtit
57. Smit
58. Smit
(1959)
59. Caron
60. Krtit
61. Smit
62. Broad
(1960)
23-579

13. Millar J. R., Smith D. G., Marr W. E., J. Chem. Soc., 1962 1789.
14. Hatch M. J., Dillon J. A., Smith H. B., Ind. Eng. Chem., 49, 1812 (1957).
15. Hatch M. J., Smith H. B., J. Am. Oil Chemists' Soc., 38, 470 (1961).
16. Rollins C., Jensen L., Schwartz A. N., Anal. Chem., 34, 711 (1962).
17. Meyer K. H., Sievers F. J., Helv. Chim. Acta, 19, 665 (1963).
18. Teorell T., Disc. Faraday Soc., 21, 9 (1956).
19. Helfferich F., Ion Exchange, McGraw-Hill, New York, 1962, p. 368 ff.
20. Helfferich F., Ion Exchange, McGraw-Hill, New York, 1962, p. 385.
21. Marshall C. E., J. Phys. Chem., 43, 1155 (1939); 48, 67 (1944).
22. Basu A. S., J. Ind. Chem. Soc., 39, 619 (1962).
23. Schindewolf U., Bonhoeffer K., Z. Electrochem., 57, 216 (1953).
24. Carr C. W., Arch. Biochem., Biophys., 62, 476 (1956).
25. Sinha S. K., J. Ind. Chem. Soc., 32, 35 (1955).
26. Spencer H. G., Lindstrom F., Anal. Chim. Acta 27, 573 (1962).
27. Rothbart H. L., private communication.
28. Hara Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 1373 (1963).
29. Feldberg S. W., Bricker C. E., Anal. Chem., 31, 1852 (1959).
30. Ho P. P. L., Marsh M. M., Anal. Chem., 35, 610 (1963).
31. Hanselman R. B., Rogers L. B., Anal. Chem., 32, 1240 (1960).
32. Caplan S. R., J. Elektrochem. Soc., 108, 577 (1961).
33. Grubb W. T., Zemaný P. D., Nature, 176, 221 (1955).
34. Zemaný P. D., Welbon W. W., Gainer G. L., Anal. Chem., 30, 299 (1958).
35. Amphlett C. B., Inorganic Ion Exchangers, Elsevier, New York, 1964.
36. Краус К. А., Филлипс Х. О., Карлсон Т. А., Джонсон Д. С., II Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, М., 1959, стр. 252.
37. Maeck W. J., Kussy M. E., Rein J. E., Anal. Chem., 35, 2086 (1963).
38. Ahrlund S., Grenthe I., Noren B., Acta Chem. Scand., 14, 1059 (1960).
39. Ahrlund S., Grenthe J., Noren B., Acta Chem. Scand., 14, 1077 (1960).
40. Nydahl F., Gustafsson L. A., Acta Chem. Scand., 7, 143 (1953).
41. Nydahl F., Anal. Chem., 26, 580 (1954).
42. Baetslé L., Pelsmaekers, J. Inorg. Nucl. Chem., 21, 124 (1961).
43. Clearfield A., Stynes J. A., J. Inorg. Nucl. Chem. 26 117 (1964).
44. Alberti G., Conte A., J. Chromatog., 5, 244 (1961).
45. Ahrlund S., Albertson J., Johansson L., Nihlgard B., Nilsson L., Acta Chem. Scand., 18, 1357 (1964).
46. Baetsle L., J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 271 (1963).
47. Bonner O. D., J. Phys. Chem., 59, 719 (1955).
48. Osterrid O., Z. anal. Chem., 199, 260 (1963).
49. Gal I., Ruvarac A., J. Chromatog., 13, 549 (1964).
50. Phillips H. O., Kraus K. A., J. Am. Chem. Soc., 84, 2267 (1962).
51. Campbell M. H., Anal. Chem., 37, 252 (1965).
52. Inoue Y., Suzuki S., Goto H., Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1547 (1964).
53. Krttil J., J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 1139 (1962).
54. Broadbank R. W. C., Dhabanandana S., Harding R. D., J. Inorg. Nucl. Chem., 23, 311 (1961).
55. Smit J. Van R., Jacobs J. J., Robb W., J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 95 (1959).
56. Krttil J., Krivy I., J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1191 (1963).
57. Smit J. Van R., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 227 (1965).
58. Smit J. Van R., Robb W., Jacobs J. J., J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 104 (1959).
59. Caron H. L., Sugihara T. T., J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 1082 (1962).
60. Krttil J., J. Inorg. Nucl. Chem., 19, 298 (1961).
61. Smit J. Van R., Robb W., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 509 (1964).
62. Broadbank R. W. C., Dhabanandana S., Harding R. D., Analyst, 85, 365 (1960).

63. Thomas T. L., Mays R. L., Separations with molecular sieves, in Berl W. G., Physical Methods in Chemical Analysis, Academic Press, vol. 4, New York, 1961, p. 55.
64. Kerr G. T., Koktailo G. T., J. Am. Chem. Soc., 83, 4675 (1961).
65. Barrer R. M., Sammon D. C., J. Chem. Soc., 1956, 675.
66. Kourim V., Rais J., Million B., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1111 (1964).
67. Krtil J., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 233 (1965).
68. Prout W. E., Russell E. R., Groh H. J., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 473 (1965).
69. Huys D., Baetsle L. H., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1329 (1964).
70. Baetslé L. H., Van Deyck D., Huys D., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 683 (1965).
71. Phillips H. O., Kraus K. A., J. Am. Chem. Soc., 85, 486 (1963).
72. Lieser K. H., Hild W., Naturwissenschaften, 47, 494 (1960).
73. Smith E. L., Page J. E., J. Soc. Chem. Ind. (London), 67, 48 (1948).
74. Kunitz R., Winger A. G., Angew. Chem., Intern. Ed., 1, 149 (1962).
75. Sollner K., Shean G. M., J. Am. Chem. Soc., 86, 1901 (1964).
76. Bonner O. D., Lunney D. C., J. Phys. Chem., 70, 1140 (1966).
77. Brown K. B., Coleman C. F., Crouse D. J., Blake C. A., Ryan A. D., Proc. 2nd Intern. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 3, 472 (1958).
78. Sochacka R. J., Siekerski S., J. Chromatog., 16, 376 (1964).
79. Kertes A. S., Platzner I. T., J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 1417 (1962).
80. Young T. F., Maranville L. F., Smith H. M., Raman spectral investigations of ionic equilibria in solutions of strong electrolytes, in Hamer W. J., The Structure of Electrolytic Solutions, John Wiley, New York, 1959, p. 42.
81. Baroncelli F., Scibona G., Zifferero M., J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 405 (1962).
82. Keder W. E., Sheppard J. C., Wilson A. S., J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 327 (1960).
83. Nelson A. D., Fashing J. L., McDonald R. A., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 439 (1965).
84. Lindenbaum S., Boyd G. E., J. Phys. Chem., 67, 1238 (1963).
85. Baes C. F., Jr., J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 707 (1962).
86. Baes C. F., Jr., Zingaro R. A., Coleman C. F., J. Phys. Chem., 62, 129 (1958).
87. Butler F. E., Anal. Chem., 37, 340 (1965).
88. Knapp R. J., Van Aman R. E., Kanzelmeyer J. H., Anal. Chem., 34, 1374 (1962).
89. Nakagawa G., Bunseki Kagaku, 9, 721 (1960); Chem. Abstr., 55, 26857g (1961).
90. Irving H. M. N. H., Damodaran A. D., Analyst, 90, 443 (1965).
- 90a. Freiser H., Anal. Chem., 40, 522R (1968).
91. Cerrai E., Testa C., J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1045 (1963).
92. Winchester J. W., J. Chromatog., 10, 502 (1963).
93. Sochacka R. J., Siekerski S., J. Chromatog., 16, 376 (1964).
94. Siekerski S., Sochacka R. J., J. Chromatog., 16, 385 (1964).
95. Frant M. S., Ross J. W., Jr., Science, 154, 1553 (1966).
96. Ross J. W., Jr., Science, 156, 1378 (1967).
97. Ross J. W., Jr. private communication.
98. Lederer M., Kertes S., Anal. Chim. Acta, 15, 226 (1956).
99. Alberti G., Dobici F., Grassini G., J. Chromatog., 8, 103 (1962).
100. Yackel E. C., Kenyon O., J. Am. Chem. Soc., 64, 121 (1942).
101. Lantsch W., Manecke G., Broser W., Z. Naturforsch., 8b, 232 (1953).
102. McIntire F. C., Schenk J. R., J. Am. Chem. Soc., 70, 1193 (1948).
103. Little R. W. (ed.), Flameproofing Textile Fabrics, A.C.S. Monograph 104, Reinhold Publishing Corp. New York, 1947, p. 179.

104. Kember N. F., Wells R. A., *Nature* 175, 512 (1955).
105. Timell T., *Svensk Papperstidn.*, 51, 254 (1948); *Chem. Abstr.*, 43, 396d (1949).
106. Hoffauir C. L., Guthrie J. D., *Text. Res. J.*, 20, 617 (1950).
107. Wieland T., Berg A., *Angew. Chem.*, 64, 418 (1952).
108. Knight C. S., *Nature*, 183, 165 (1959).
109. Moore J. B., *Anal. Chem.*, 34, 1506 (1962).
110. Cerrai E., Triulzi C., *J. Chromatog.*, 16, 365 (1964).
111. Paolini C., Serlupi-Crescenzi G., *Gazz. Chim. Ital.*, 94, 181 (1964).
112. Hartel J., Pleumeekers A., J. G., *Anal. Chem.*, 36, 1021 (1964).
113. Lederer M., *Anal. Chim. Acta*, 12, 142 (1955).
114. Peterson H. T., *Anal. Chem.*, 31, 1279 (1959).
115. Sherma J., *Talanta*, 9, 775 (1962).
116. Sherma J., Cline C. W., *Talanta*, 10, 787 (1963).
117. Sherma J., *Anal. Chem.*, 36, 690 (1964).
118. Sherma J., *Talanta*, 11, 1373 (1964).
119. Sherma J., Cline W., *Anal. Chim. Acta*, 30, 139 (1964).
120. Sherma J., Rich K. M., *J. Chromatog.*, 26, 327 (1967).
121. Grimaldi M., Liberti A., Vicedomini M., *J. Chromatog.*, 11, 101 (1963).
122. Sherma J., *Anal. Chim. Acta*, 36, 138 (1966).
123. Heininger C., Lanza fama F. M., *Anal. Chim. Acta*, 30, 148 (1964).
124. Ossicini L., *J. Chromatog.*, 9, 114 (1962).
125. Hüttenrauch R., Klotz L., *Experientia*, 19, 95 (1963).
126. Locke D., Sherma J., *Anal. Chim. Acta*, 25, 212 (1961).
127. Sherma J., Tompson D. E., Jr., *Anal. Chim. Acta*, 32, 181 (1966).
128. Sherma J., Pignolet L. H., *Anal. Chim. Acta*, 34, 185 (1966).
129. McNicol G. P., Fletcher A. P., Alkjaersig N., Sherry S., *J. Lab. Clin. Med.*, 59, 7 (1962); *Chem. Abstr.*, 56, 11944b (1962).
130. Lewandowski A., Jarczewski A., *Talanta*, 4, 174 (1960).
131. Alberti G., Grassini G., *J. Chromatog.*, 4, 83 (1960).
132. Sakordinsky K., Lederer M., *J. Chromatog.*, 20, 358 (1965).
133. Cabral J. M. P., *J. Chromatog.*, 4, 86 (1961).
134. Adloff J. P., *J. Chromatog.*, 5, 366 (1961).
135. Alberti G., Grassini G., *J. Chromatog.*, 4, 423 (1960).
136. Sastri M. N., Rao A. P., *J. Chromatog.*, 9, 250 (1962).
137. Catelli P., *J. Chromatog.*, 9, 534 (1962).
138. Coussio I. D., Marini-Bettolo G. B., Moscatelli V., *J. Chromatog.*, 11, 238 (1963).
139. Testa C., *J. Chromatog.*, 5, 236 (1961).
140. Cerrai E., Testa C., *J. Chromatog.*, 7, 112 (1962).
141. Randerath K., *J. Chromatog.*, 10, 235 (1963).
142. Cerrai E., Testa C., *J. Chromatog.*, 8, 232 (1962).
143. Sastri M. N., Rao A. P., *Z. Anal. Chem.*, 196, 166 (1963).
144. Testa C., *Anal. Chem.*, 34, 1556 (1962).
145. Cerrai E., Ghersini G., *J. Chromatog.*, 13, 211 (1964).
146. Cerrai E., Ghersini G., *J. Chromatog.*, 15, 236 (1964).
147. Sober H. A., Peterson E. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1711 (1954).
148. Peterson E. A., Sober H. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 751 (1956).
149. Guthrie J. D., Bullock A. L., *Ind. Eng. Chem.*, 52, 935 (1960).
150. Benerito R. R., Woodward B. B., Guthrie J. D., *Anal. Chem.*, 37, 1693 (1965).
151. Veder H. A., *J. Chromatog.*, 10, 507 (1963).
152. Manecke G., Gergs P., *Naturwissenschaften*, 50, 329 (1963).
153. Randerath E., Randerath K., *J. Chromatog.*, 10, 509 (1963).
154. Wettstein F., Neukom H., Deuel H., *Helv. Chim. Acta*, 44, 1949 (1961).
155. Sober H. A., Gutter J. F., Wyckoff M. M., Peterson E. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 756 (1956).

156. Fahey J. L., Horbett A. P., J. Biol. Chem., 234, 2645 (1959).
157. Finlayson J. S., Mosesson M. W., Biochem., 2, 42 (1963).
158. Blombäck B., Blombäck M., Ark. Kemi, 21, 299 (1956).
159. Robinson J. C., Keay L., Molinari R., Sizer I. W., J. Biol. Chem., 237, 2001 (1962).
160. Ainbender E., Zepp H. D., Hoder H. L., Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., 110, 271 (1962).
161. Maroux S., Ravery M., Desnuelle P., Biochim. Biophys. Acta, 56, 202 (1962).
162. Staehelin M., Peterson E. A., Sober H. A., Arch. Biochem., Biophys., 85, 289 (1959).
163. Neukom H., Deuel H., Heri W. J., Kundig W., Helv. Chim. Acta, 43, 64 (1960).
164. Heri W., Neukom H., Deuel H., Helv. Chim. Acta, 44, 1939 (1961).
165. Heri W., Neukom H., Deuel H., Helv. Chim. Acta, 44, 1945 (1961).
166. Eshelman L. R., Manzo E. Y., Marcus S. J., Decouteau A. E., Hammond E. G., Anal. Chem., 32, 844 (1960).
167. Metcalfe L. D., Anal. Chem., 32, 70 (1960).
168. Hendrickson H. S., Ballou C. E., J. Biol. Chem., 239, 1369 (1964).
169. Head A. J., Kember W. F., Miller R. P., Welk R. A., J. Appl. Chem., 9, 599 (1959).
170. Goode G. C., Campbell M. C., Anal. Chim. Acta, 27, 422 (1962).
171. Randerath K., Dünnschicht-Chromatographie, Verlag Chemie, Weinheim, 1962.
172. Randerath K., Angew. Chem., 73, 436 (1961).
173. Randerath K., Biochem. Biophys. Acta, 76, 622 (1963).
174. Neuhaard J., Randerath K., Anal. Biochem., 13, 211 (1965).
175. De la Llosa P., Tertrin C., Jutisz M., J. Chromatog., 14, 136 (1964).
176. Wieland T., Determann H., Experientia, 18, 431 (1962).
177. Hüttenrauch R., Klotz L., Muller W., Z. Chem., 3, 193 (1963).
178. Berger J., Meyniel G., Petit J., Blanquet P., Bull. Soc. Chim. France, 2662 (1963).
179. Sherma J., Chemist-Analyst, 55, 86 (1966).
180. Zabin B. A., Robbins C. B., J. Chromatog., 14, 534 (1964).
181. Holzappel H., Lan L. V., Werner G., J. Chromatog., 20, 580 (1965).
182. Henderson G. M., Rule H. G., J. Chem. Soc., 1939, 1568.
183. Prelog V., Wieland P., Helv. Chim. Acta, 27, 1127 (1954).
184. Krebs H., Wagner J. A., Diwald J., Chem. Ber., 89, 1875 (1956).
185. Ohara M., Fugita I., Kwan T., Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 2049 (1962).
186. Ohara M., Chen C., Kwan T., Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 137 (1966).
187. Kotake M., Sakan T., Nakamura N., Senoh S., J. Am. Chem. Soc., 73, 2973 (1951).
188. Dalglish C. E., J. Chem. Soc., 1952, 3940.
189. Lambooy J. P., J. Am. Chem. Soc., 76, 133 (1954).
190. Leitch R. E., Rothbart H. L., Rieman W., J. Chromatog., 28, 132 (1967).
191. Grubhofer N., Schlieth L., Z. Physiol. Chem., 296, 262 (1954).
192. Suda H., Oda R., Kanazawa Daikagu Kagakubu Kiyo, 2, 215 (1960).
193. Lott J. A., Rieman W., J. Org. Chem., 31, 561 (1966).
194. Romano S., Wells K. H., Rothbart H. L., Rieman W., Talanta, 16, 581 (1969).
- 194a. Rieman W., unpublished work.
195. Leitch R. E., Thesis, Rutgers, The State University, 1967.
196. Yoshino Y., Sugiyama H., Nogaito S., Kinoshita H. Scientific Papers of the College of General Education, University of Tokyo, 16, 57 (1966).
197. Spitz H. D., Rothbart H. L., Rieman W., J. Chromatog., 29, 94 (1967).
198. Leitch R. E., Rothbart H. L., Rieman W., Talanta, 15, 231 (1968).
199. Rose H. C., Stern R. L., Karger B. L., Anal. Chem., 38, 469 (1966).

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ

Комплексные ионы имеют большое значение в ионном обмене в случае применения его в неорганическом анализе. При разделении металлов с помощью катионного обмена образовавшиеся в растворе комплексы удерживают металл вне обменника. При разделении на анионообменнике отрицательно заряженные комплексы фиксируются на ионите. Наконец, положительно заряженные комплексы в большей или меньшей степени сорбируются катионитом, обеспечивая обмен лигандов и самих катионов.

Бесспорный интерес представляют свойства комплексов металлов, образующихся внутри ионита, но гораздо интереснее исследования, относящиеся к применению ионного обмена для определения свойств и устойчивости комплексов в растворе. Поэтому этот вопрос будет рассмотрен в первую очередь.

А. РАЗДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИ УСТОЙЧИВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Комплексы хрома(III) и кобальта(III) мало реакционноспособны; для объяснения этого факта выдвинут ряд теорий. Устойчивость комплекса обуславливается медленным протеканием реакции, т. е. активационным энергетическим барьером, а не низкой свободной энергией. Так, например, можно в течение нескольких часов нагревать с обратным холодильником смесь соли $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ с 6 М соляной кислотой без ее изменения, хотя при этом образуются CoCl_2 , хлористый аммоний и хлор.

Соль $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, синтезированная из соли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ через $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{Cl}_3$, почти всегда содержит небольшую примесь $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Ионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (желтые) и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ (красные) легко разделяются на колонке с катионообменной смолой, например на дауэксе-50W. Смесь смывают 2—4 М раствором хлорида натрия. Красная полоса двухвалентных ионов появляется ниже желтой полосы трехвалентных ионов, которые сорбируются намного сильнее. Это типичный случай разделения по числу зарядов иона, когда ионы с большим зарядом значительно прочнее удерживаются ионообменником.

В периодической литературе можно найти много примеров разделений такого типа. Так, соль $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_5\text{SO}_4]\text{Cl} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, полученную восстановлением хромовой кислоты двуокисью серы при -10°C в присутствии хлорной и соляной кислот, наносят на колонку с катионообменной смолой и промывают разбавленной соляной кислотой: в верхней части колонки остается фиолетовая полоса трехвалентного катиона $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ а зеленый одновалентный катион $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_5\text{SO}_4]^+$ вымывается с колонки [1]. Другим примером служит отделение на катионите иона $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_5\text{I}]^{2+}$, полученного путем окисления перхлората хрома(II) иодом, от небольшого количества одновременно образующегося иона $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ с помощью катионного обмена [2, 3], а также с учетом влияния величины заряда иона на избирательность ионита. Так как при комнатной температуре ион $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_5\text{I}]^{2+}$ гидролизует с заметной скоростью, его получение и очистку проводят при $0-1^\circ\text{C}$. Таким же путем [4] получают и очищают комплексный ион $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_5\text{Cl}]^{2+}$.

Брубейкер с сотр. [4a] разделил на колонке с карбоксиметилцеллюлозой оптические изомеры кинетически устойчивого, положительно заряженного трехъядерного комплекса кобальта(III).

Вполне понятно, что ионный обмен можно использовать для разделения ионов противоположного заряда, которые участвуют в ионном обмене, и получить две отдельные соли. Раствор фторида хрома(III), обработанный этилендиамином, образует ионы $[\text{Cren}_2\text{F}_2]^+$ красного цвета и $[\text{CrenF}_4]^-$ синего цвета. Красные ионы удерживаются на катионообменной смоле, а синие на ионообменной целлюлозе [5]. Подобным же образом смесь иридия(IV) и палладия(II) в растворе аммиака и хлористого аммония образует анионы IrCl_6^{2-} и катионы $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, которые сорбируются на катионообменнике [6].

Появление «двойных пиков», т. е. двух или более максимумов на выходной кривой, объясняется образованием металлом нескольких комплексных ионов. Продолжительность жизни этих ионов настолько велика, что в процессе ионообменной хроматографии не устанавливается равновесие с окружающей средой. Иногда это наблюдается в случае титана и других переходных металлов. Скорость реакции зависит от вида лиганда и центрального иона.

Б. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ ПРИ ПОМОЩИ ИОННОГО ОБМЕНА

В настоящее время использование ионообменного равновесия для измерения устойчивости «лабильных» комплексов (наиболее обычный вид комплексных ионов) в водных растворах является стандартным методом, дополняющим более общие и более быстрые

методы потенциометрического титрования и фотометрического измерения. Большинство определений основано на установлении равновесия между раствором и катионообменной смолой с зернами в виде шариков; некоторые исследователи работают с анионообменной смолой, а недавно стали исследовать для этой цели импрегнированную смолой бумагу и мембраны из ионообменных смол.

Б.1. Исследование равновесия с применением катионообменных смол

В этом разделе используются следующие условные обозначения, введенные Фронеусом [10]:

Коэффициент распределения:

$$\Phi = \text{общий коэффициент распределения} = \frac{\text{общее содержание металла в смоле}}{\text{общее содержание металла в растворе}};$$

$$l_0 = \frac{\text{содержание незакомплексованного металла в смоле}}{\text{содержание незакомплексованного металла в растворе}};$$

$$l_1 = \frac{\text{концентрация } MA^+ \text{ в смоле}}{\text{концентрация } MA^+ \text{ в растворе}};$$

$$l = l_1 \beta_1 / l_0$$

Константы равновесия:

β_1, β_2 и т. д. = константы совместного образования;

K_1, K_2 и т. д. = константы последовательного образования;

$$K_1 = \beta_1, K_1 \cdot K_2 = \beta_2 \text{ и т. д.}$$

$$X = \sum_j^N (1 + \beta_j [A^-]^j);$$

$[A^-]$ — концентрация лиганда; N — максимальное координационное число.

Б.1.а. Случай, когда комплексы не сорбируются

Некоторые из первых исследований в этой области были проведены Шубэртом [7, 8] с использованием комплексов стронция и цитрата. Комплексы этого типа имеют большое значение в хроматографическом разделении (см. гл. 8), а их устойчивость трудно определить другими методами.

Равновесие между ионами стронция и цитрата можно записать в виде



Можно предположить, что при любой скорости в интервале высоких значений рН образуется только один комплекс и что

стронций проникает в смолу исключительно в виде простого катиона Sr^{2+} . Таким образом, смола избирательно «растворяет» ион Sr^{2+} , не сорбируя комплекс. Если к тому же концентрация стронция очень низка (Шуберт работал со следами) и в растворе присутствует в постоянной концентрации другой положительно заряженный ион, например ион натрия, то можно считать, что распределение стронция между сорбировавшей натрий смолой и раствором соли натрия является постоянной величиной:

$$\frac{\text{Концентрация } \text{Sr}^{2+} \text{ в смоле}}{\text{Концентрация незакомплексованного } \text{Sr}^{2+} \text{ в растворе}} = \text{const} = l_0.$$

Кроме того, считают, что коэффициенты активности постоянны. При добавлении в раствор цитрата распределение меняется. Стронций выводится из смолы и общий коэффициент распределения

$$\frac{\text{Концентрация } \text{Sr}^{2+} \text{ в смоле}}{\text{Общая концентрация } \text{Sr}^{2+} \text{ в растворе в свободном виде и в виде комплекса}} = \varphi$$

будет уменьшаться с ростом концентрации цитрата. Опыты проводили следующим образом. В несколько пробирок помещали равные навески высушенной на воздухе смолы в Na^+ -форме, в первую пробирку добавляли известный объем раствора перхлората натрия известной концентрации, а в остальные — смесь растворов перхлората и цитрата натрия с одинаковыми общей концентрацией иона натрия и общим объемом. Затем вносили в пробирки равные количества соли радиоактивного стронция и встряхивали в течение нескольких часов до установления равновесия. Потом измеряли активность растворов на счетчике и вычисляли коэффициенты распределения φ для каждой пробы.

В этом примере нельзя поддерживать ионную силу и концентрацию ионов натрия постоянными. Однако при помощи второго приближения к уравнению Дебая — Хюкеля можно внести поправку, учитывающую изменение коэффициентов активности. Если пренебречь этим эффектом, то

$$\varphi = \frac{[\bar{\text{Sr}}^{2+}]}{[\text{Sr}^{2+}] + K [\text{Sr}^{2+}] [\text{Cit}^{3-}]} \quad (107)$$

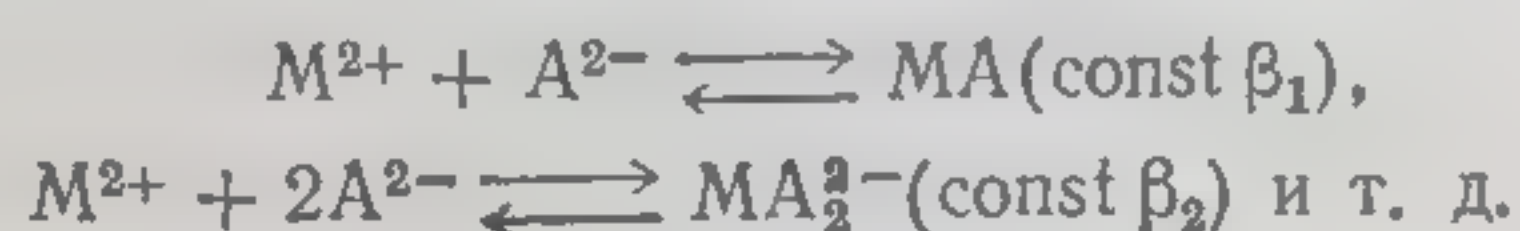
(обозначения с чертой относятся к фазе смолы; K — константа образования комплекса SrCit^-) и

$$\frac{l_0}{\varphi} = 1 + K [\text{Cit}^{3-}]. \quad (108)$$

Если комплекс очень устойчив, т. е. K очень большое, трудно провести опыты так, чтобы получить надежные значения l_0 путем непосредственных измерений. Таким образом, количество метки, которое в присутствии цитрата или другого комплексообразова-

теля дает подходящую скорость отсчета, может в отсутствие этих веществ привести к слишком малой скорости. Это особенно важно для методов без применения радиоактивной метки, как, например, фотометрия, с помощью которых определяют концентрацию металла. В этих случаях лучше определять коэффициент распределения l_0 по кривой зависимости $1/\phi$ от концентрации комплексообразующего реагента, экстраполируя ее до нуля; пересечение с осью дает $1/l_0$.

Для более общего случая, когда в растворе образуются два или более комплексов, но все же ограниченного случаем сорбции смолой незакомплексованных ионов металла



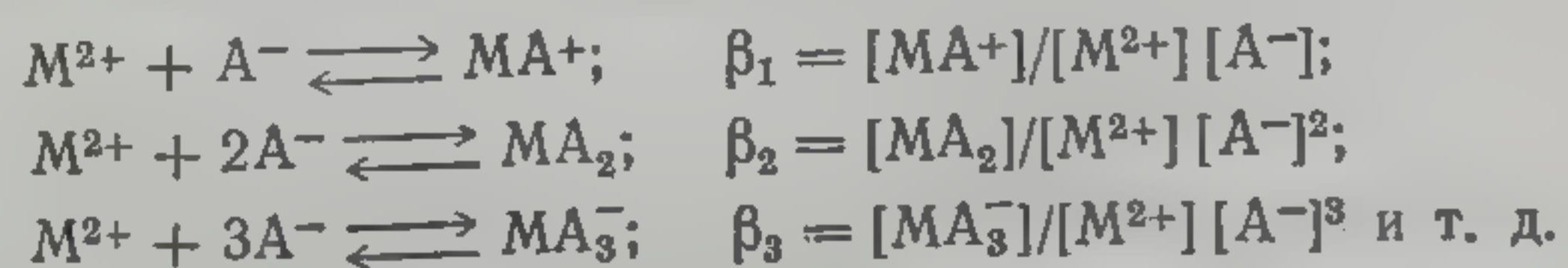
видно, что

$$\frac{l_0}{\phi} = 1 + \beta_1 [A^{2-}] + \beta_2 [A^{2-}]^2 + \dots \quad (109)$$

Здесь использованы обозначения Бьеррума и его сотрудников; β — константа совместного образования [9]. Если β_1 и β_2 различаются в достаточной степени, то при помощи анализа кривой зависимости l_0/ϕ (или $1/\phi$) от $[A^{2-}]$ можно определить β_1 с достаточной точностью, а β_2 менее точно. Примером может послужить ассоциация тартрата меди(II) при $\log \beta_1 = 3,2$, $\log \beta_2 = 5,1$ (ионная сила 1,0) [9]. Медь в растворах даже в очень низкой концентрации можно определить фотометрическим методом с применением реакции с диэтилдитиокарбаматом натрия или 2,2'-дихинолином. В этом случае l_0 лучше определять экстраполяцией. Необходимо наличие еще одного катиона; ионы меди сильно гидролизуются при pH выше 7 ($\log \beta_1$ для образования CuOH^+ равен 6,0), а ионы тартрата (T^{2-}) образуют в значительном количестве ионы HT^- при pH ниже 5,5 (pK_2 для винной кислоты равно 4,34), поэтому необходимо тщательно контролировать pH. Приемлемые значения константы первой реакции образования тартрата меди(II) были получены одним из авторов.

Б.1.б. Случай сорбции одного катионного комплекса

Более общий тип ассоциации — взаимодействие двух- или трехвалентного катиона с однозарядным анионом:



где M^{2+} — катион, а A^- — анион. Вполне можно предположить, что MA_2 , MA_3^- и более сложные комплексы сорбируются катионо-

обменной смолой только при $2M$ или более высокой концентрации электролита, но нельзя считать, что MA^+ не сорбируется. Действительно, этот катион сорбируется, и наблюдаемый при этом коэффициент ϕ зависит не только от константы образования MA^+ , но и от его коэффициента распределения в ионообменнике $l_1 = [\overline{MA^+}]/[MA^+]$. Эту величину нельзя определить непосредственно, но ее можно найти путем решения очень сложных уравнений.

Впервые обработка этой системы была проведена Фронеусом [10]. Его опыты и их математическая обработка сложнее, чем это необходимо в настоящее время. Он работал с катионообменником сульфифенольного типа, обменная емкость которого зависит от pH , а коэффициент распределения l_0 и ϕ от количества металла в смоле. Фронеус начал с изучения ассоциации иона меди с ацетатом. Значения l_0 определялись экстраполяцией при постоянном pH . Чтобы исключить зависимость ϕ от концентрации иона металла, Фронеус проводил опыты при различных загрузках ионом металла и сводил полученные данные к единственной кривой зависимости ϕ от концентрации свободных ацетат-ионов при постоянной общей концентрации ионов металла $[\overline{M^{2+}}] + [\overline{MA^+}]$ в смоле. Исходя из этой кривой, константы образования β можно получить путем следующих рассуждений.

Общий коэффициент распределения ϕ равен

$$\phi = \frac{[\overline{M^{2+}}]}{[M^{2+}]} \frac{(1 + l_1\beta_1[A^-]/l_0)}{(1 + \beta_1[A^-] + \beta_2[A^-]^2 + \dots)} = l_0 \frac{1 + l[A^-]}{X}, \quad (110)$$

где

$$l = l_1\beta_1/l_0; \quad X = 1 + \sum_{j=1}^N \beta_j[A^-]^j,$$

откуда

$$\phi X = l_0(1 + l[A^-]).$$

Дважды дифференцируя по $[A^-]$ и выражая $d\phi/d[A^-]$ через ϕ' , $d^2\phi/d[A^-]^2$ через ϕ'' , получаем

$$\phi X + 2\phi'X' + \phi X'' = 0. \quad (111)$$

Этим исключается неизвестная константа l . В случае когда трехвалентный ион образует два катионных комплекса, как, например, MA^{2+} и MA_2^+ , нужно дифференцировать три раза, чтобы производные функции были равны нулю.

Теперь X и его производные X' и X'' являются известными функциями $[A^-]$ (известная величина) и β (неизвестная величина). Если измерять ϕ , ϕ' и ϕ'' при стольких концентрациях A , сколько образовалось комплексов (т. е. при N концентрациях), то получится система из N уравнений, решение которых даст зна-

чения $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N$. Для этих решений необходимо, чтобы результаты опытов были действительно точными, более точными, чем когда-либо. Нетрудно получить хорошее значение для β_1 при низкой концентрации аниона $[A^-]$. Как правило, в заметном количестве образуется только первый комплекс MA^+ , т. е. $\phi'\beta_1[A^-]$ и $\phi'\beta_1$ значительно больше этих же величин в выражении для β_2 . Тогда уравнение (111) для низких значений $[A^-]$ имеет вид

$$\phi''(1 + \beta_1[A^-]) + 4\phi'\beta_1 = 0, \quad (111a)$$

и его можно решить в отношении β_1 .

Вычисление β_2 и констант образования на основе уравнения (111) менее точно, и поэтому Фронеус предложил для этого другой способ. Если известно β_1 , то l можно найти следующим образом. Определяют функцию

$$\phi_1 = \left(\frac{1}{\phi} - \frac{1}{l_0} \right) \frac{1}{[A^-]}.$$

Подставляя значение ϕ из уравнения (110), находят, что в пределах низких концентраций $[A^-]$

$$\lim_{[A^-] \rightarrow 0} \phi_1 = \frac{\beta_1 - l}{l_0}. \quad (112)$$

Отсюда находят константу l и подставляют в уравнение (110). Многочлен X можно вычислить из любых значений $[A^-]$ и ϕ , а затем найти константы образования β_2, β_3 и т. д. с большей точностью.

Впоследствии Фронеус [11] предложил другой метод вычисления, который больше подходит для неустойчивых комплексов. Он ввел новую функцию f , равную

$$f = \frac{1}{[A^-]^2} \left\{ \frac{l_0}{\phi} [(\beta_1 - l)[A^-] - 1] + 1 \right\}. \quad (113)$$

Выразив функции ϕ и ϕ_1 через X , можно показать, что

$$f = \beta_1 l_0 \phi - \sum_{j=2}^N \beta_j [A^-]^{j-2}. \quad (114)$$

В пределах низкой $[A^-]$ это приводит к

$$f^0 = \beta_1 (\beta_1 - l) - \beta_2. \quad (114a)$$

Опытным путем установлено, что для не слишком устойчивых комплексов функции f и ϕ почти линейны в пределах $[A^-]$ при низких концентрациях. Отношение тангенсов угла наклона этих двух кривых дает β_1 , так как если значения $[A^-]$ настолько низки, что следует рассматривать только первых три комплекса, то уравнение (114) имеет вид

$$\Delta f = \beta_1 l_0 \Delta \phi - \beta_2 \Delta [A^-]. \quad (114b)$$

где $\Delta f = f - f^0$ и т. д. При помощи этой зависимости можно определить константы β_1 и β_3 , константу β_2 — по уравнению (114а), а более высокие константы — путем расширения уравнения (114).

Полученные этим методом результаты удовлетворительно согласуются с результатами потенциометрического определения и более надежны [11] для неустойчивых комплексов, как, например, $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ и $\text{Ni}(\text{OAc})_3^-$. Для системы, состоящей из иона меди и ацетат-иона, в 1 М растворах перхлората натрия оба метода дали следующие результаты [10]:

Константы	Метод ионного обмена	Потенциометрический метод
β_1	45 ± 2	47 ± 1
β_2	440 ± 60	450 ± 50
β_3	1000 ± 300	1150 ± 150
β_4	—	750 ± 200

Интересно сравнить l_0 и l_1 — коэффициенты распределения при ионном обмене для Cu^{2+} и CuOAc^+ , которые равны соответственно 0,14 и 0,055 л на 1 г смолы в Na^+ -форме. Конечно, положительно заряженный комплекс CuOAc^+ сорбируется в заметном количестве. В более разбавленных растворах натриевой соли сорбция Cu^{2+} вследствие ионного обмена будет, естественно, более соразмерна с сорбцией CuOAc^+ .

Рассматривая возможность образования полиядерных комплексов, Фронеус нашел, что если доля полиядерного комплекса мала, то члены в уравнении (110) сокращаются. В самом деле, чем меньше концентрация иона металла, тем меньше доля полиядерных комплексов, а на уровне следов ими обычно полностью пренебрегают.

Б.И. Определение констант устойчивости при помощи хроматографии на бумаге

Интересно применение метода Фронеуса к хроматографии на бумаге, пропитанной смолой [12, 13]. Коэффициент распределения Φ металла между смолой и раствором связан с R_f следующим выражением:

$$\Phi = \frac{1 - R_f}{R_f} \frac{v}{w}, \quad (115)$$

где v — объем растворителя, а w — весовое количество смолы на единицу поперечного сечения бумаги. Комплексообразующий реагент удерживает большую часть металла в растворе в данный отрезок времени и, следовательно, увеличивает R_f . Отношение коэффициента распределения Φ к коэффициенту распределения в отсутствие лиганда l_0 (или Φ_0) дает константы устойчивости, а не

сами коэффициенты распределения, и поэтому нет необходимости измерять отношение v/w , если на него не оказывает заметного влияния наличие лиганда. В противном случае нужно измерить это отношение. Необходимо также не допускать нарушения линии фронта, по которой раствор соприкасается с сухой бумагой; поэтому пятно раствора соли металла наносят за линией фронта раствора. Если нанести пятно перед фронтом, как в хроматографии на бумаге, то получаются «хвосты». Эксперименты проводят с серией растворов-проявителей при постоянной концентрации замещающего иона и при различных количествах комплексообразующего аниона; поэтому можно использовать растворы перхлората натрия с различным содержанием ацетата натрия. Для получения I_0 экстраполируют значения коэффициента распределения Φ до нулевой концентрации лиганда, как было показано выше.

Этот метод не так точен, как равновесный: им нельзя пользоваться при очень низких (менее 0,05) или очень высоких (выше 0,9) значениях R_f . Пригодность метода зависит от линейности изотермы или постоянства коэффициентов распределения при различной загрузке смолы металлом, а это условие соблюдается при хроматографии на бумаге, пропитанной сульфированной полистирольной смолой: пятна сохраняют круглую форму, а значения R_f не зависят от загрузки металлом. Преимуществами этого метода, во-первых, является то, что не требуется точного количественного определения концентрации следов металлов, необходим только реагент для опрыскивания, при помощи которого идентифицируют пятна; во-вторых, то, что метод быстро выполним и несложен. Его использовали при изучении влияния неводных растворителей на образование комплексных ионов [13]. Математическая обработка в точности подобна описанной.

Б. III. Мембраны из ионообменных смол

В одном из новых методов изучения равновесия комплексных ионов применяют ионообменные мембраны [14]. Мембрана из катионообменной смолы разделяет два раствора, в одном из которых содержится комплексообразующий анион, а в другом не образующая комплексы соль. Исследуемый металл в низкой концентрации вводят в раствор в виде радиоактивной метки, и он сам распределяется через мембрану между растворами. При равновесии большая часть металла оказывается в растворе, содержащем комплексообразователь.

Этот метод основан на способности катионообменной мембраны пропускать положительные ионы и препятствовать прохождению отрицательных ионов. В свою очередь, эта способность зависит от исключения соли мембраной, согласно доннановскому равновесию

гл. 2). При высоких концентрациях, а также при концентрациях, используемых в исследованиях комплексных ионов (1 М и выше), способность мембраны исключать соль и, значит, ее избирательная проницаемость значительно снижаются, и поэтому метод применяют только в случае низких концентраций соли (0,1—0,2 М). Но все же он обладает серьезным преимуществом в том отношении, что нет надобности знать коэффициенты распределения различных катионов между смолой и раствором. Этим значительно упрощается определение констант образования из экспериментальных данных.

Уоллес [14] определял константы образования комплексов уранил-иона с сульфатом, используя в качестве метки уран-233. Он добавлял также метку натрия-22 и одновременно определял распределение обоих меченых ионов. Основанием для проведения этих измерений послужило следующее. Установление равновесия через мембрану не означает еще, что по обе стороны мембраны концентрации подвижных катионов должны быть одинаковы, а скорее то, что там одинаковы активности отдельно взятой соли. Для соли натрия с анионом X, например, равновесие по обе стороны мембраны можно описать равенством

$$[\text{Na}^+]_1 [\text{X}^-]_1 = [\text{Na}^+]_2 [\text{X}^-]_2 \cdot \gamma_2^{\pm} / \gamma_1^{\pm},$$

где индексы 1 и 2 относятся к двум сторонам мембраны, а γ_1 и γ_2 — средние коэффициенты активности (γ^{\pm}).

Для двухвалентных ионов M^{2+} подобное отношение имеет следующий вид:

$$[\text{M}^{2+}]_1 [\text{X}^-]_1^2 = [\text{M}^{2+}]_2 [\text{X}^-]_2^2 \cdot \gamma_2^{\pm} / \gamma_1^{\pm}.$$

Объединив оба выражения, получаем

$$\frac{[\text{M}^{2+}]_2 [\text{Na}^+]_1^2}{[\text{M}^{2+}]_1 [\text{Na}^+]_2^2} = E, \quad (116)$$

где частное E зависит от ионной силы обоих растворов, и в случае двух разбавленных растворов с одинаковой ионной силой равняется почти единице. Если со стороны 2 находится комплексобразователь, а со стороны 1 его нет, то измеренная общая концентрация иона M, разделенная на концентрацию $[\text{M}^{2+}]$, которую вычисляют по уравнению (116), равна X [в уравнении (110)]. Это ряды, содержащие константы образования. Их можно определить на основе серии измерений. Выбор точного метода вычисления зависит, конечно, и от порядка величин различных констант.

Для ассоциатов уранил-иона с сульфатом Уоллес нашел, что при 25 °C $\beta_1 = 1390 \pm 46$ и $\beta_2 = 16\,100 \pm 1600$ («термодинамические» значения, приведенные к нулевой ионной силе). Первая константа сравнима со значением (910), найденным спектрофотометрически, и значением (1700), определенным по электропроводности. Ясно, что метод с применением мембраны ценен для ис-

следования комплексов металлов. При проведении опытов следует иметь в виду два обстоятельства: во-первых, ионная сила, а также осмотическое давление с обеих сторон мембраны должны быть одинаковыми, чтобы не происходил перенос воды; в случае двухвалентного комплексообразующего аниона и одновалентного несущего аниона этого нельзя добиться одновременно. Во-вторых, при низких концентрациях соли большое количество двухвалентной метки проникает в мембрану. Уоллес сначала насыщал мембрану метками, а затем заливал растворы по обе ее стороны.

Б. IV. Анионообменные смолы

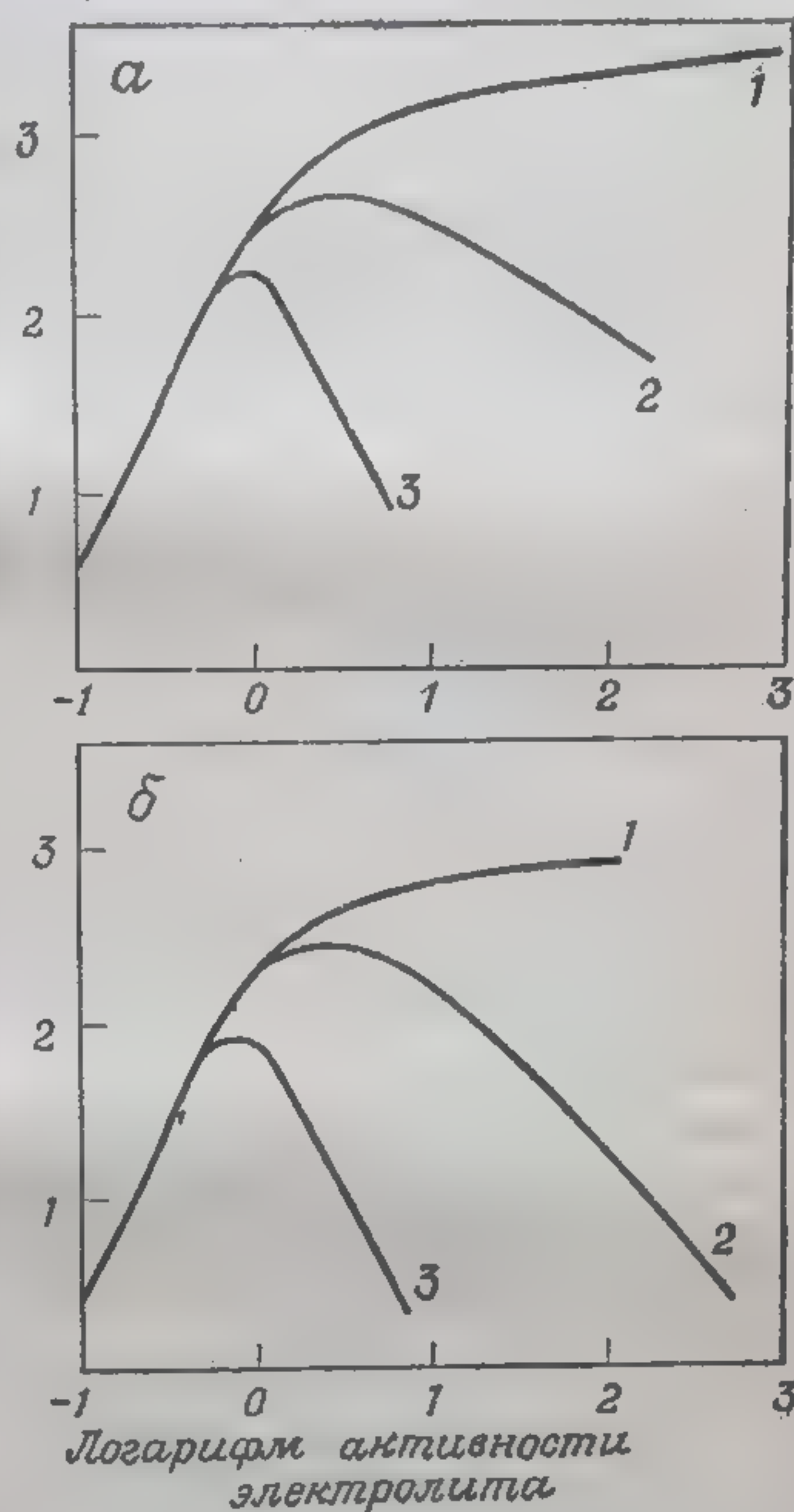
Для измерения констант устойчивости в принципе можно использовать анионообменные смолы так же, как и катионообменные. Нужно знать вид ионов, удерживаемых ионитом, и, к счастью, имеются все основания считать, что это координационно насыщенный комплексный анион. Концентрация анионов-лигандов внутри сильноосновной анионообменной смолы очень высокая. Обширные исследования Хорна с сотр. [15] по сорбции

Р и с. 58. Распределение следов цинка(II) между анионообменной смолой четвертичноаммониевого типа (а) и 10%-ным раствором хлоргидрата метилдиоктиламина — в трихлорэтилене и в водном растворе (б). [Schindewolf U., Zeitschr. für Electrochemie, 62, 335 (1958).]

1 — LiCl; 2 — HCl; 3 — CsCl.

Логарифм коэффициента распределения

Логарифм коэффициента распределения



цинка(II) анионообменными смолами показали, что при сорбции цинка из растворов хлорида смолой в Cl^- -форме с каждым ионом цинка в смолу проникают два хлорид-иона, что соответствует иону ZnCl_4^{2-} . Кроме того, эти опыты показали, что максимальная емкость смолы в отношении цинка эквивалентна ее ионообменной емкости. В этом случае почти нет сомнения в том, что металл связан в виде полностью координированного комплекса ZnCl_4^{2-} . Это также можно вывести из результатов, полученных Краусом с сотр. [16] (рис. 58). При низких концентрациях (ниже 0,5 М)

соляной кислоты или хлорида щелочного металла коэффициент распределения цинка и других двухвалентных металлов возрастает с квадратом концентрации хлорид-иона, что указывает на существование равновесия



где R^+ — фиксированная ионная группа смолы. Это главное равновесие, что подтверждено исследованием жидких анионообменников, проведенное Шиндевольфом [17]. Работая с растворами жидкого ионообменника хлоргидрата метилдиоктиламина в инертном растворителе и варьируя концентрацию функциональной группы R^+ , он показал, что коэффициент распределения цинка зависит от квадрата концентрации функциональных групп.

Таким образом, можно написать уравнение для коэффициента распределения, которое аналогично уравнению (110):

$$\varphi = \frac{[ZnCl_4^{2-}]}{[Zn^{2+}] \left(1 + \sum_{j=1}^4 \beta_j [Cl^-]^j \right)} \quad (117)$$

или

$$\varphi = \frac{K [\overline{RCl}] [Cl^-]^2}{\left(1 + \sum_{j=1}^4 \beta_j [Cl^-]^j \right)} \quad (117a)$$

Константа K является константой равновесия для реакции M^{2+} , Cl^- и хлоридного комплекса смолы, и ее можно определить по кривой зависимости φ от концентрации хлорид-иона в условиях низких концентраций. Константы образования вычисляют по методу, подробно описанному выше. Таким путем можно определить несколько констант образования хлоридных [18, 19], бромидных [15] и сульфатных комплексов [20, 21].

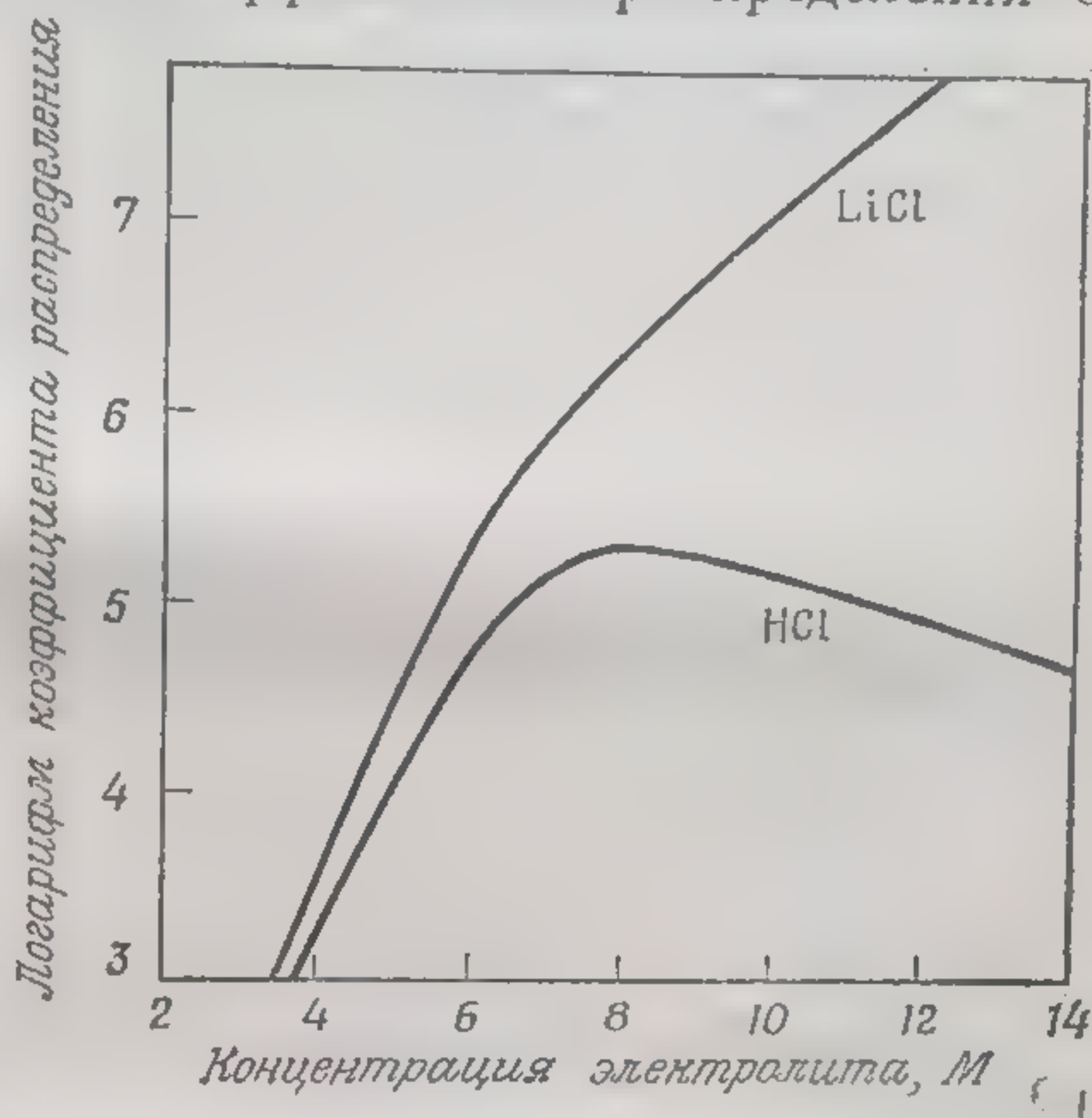
В. АНИОННЫЕ ХЛОРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

В гл. 8 рассматривалась анионообменная хроматография ионов металлов в растворе соляной кислоты. Этот метод обладает большими возможностями, и для выяснения его принципов был проведен целый ряд исследований.

Во-первых, ясно, что устойчивости хлоридных комплексов в смолах и в водных растворах различаются по порядку величин и между ними почти нет связи. Для железа(III), сорбированного ионообменными смолами на основе четвертичных оснований из растворов в соляной кислоте, коэффициенты распределения превышают 10^4 , однако для первой стадии реакции ассоциации железа(III) с Cl^- в растворе [22] константа образования β_1 равна только 3. Для ассоциатов кобальта(II) и Cl^- константа β_2

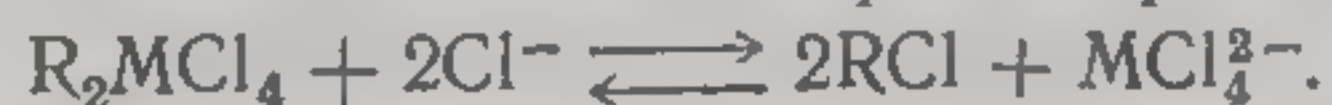
равна 0,2, а коэффициент распределения доходит до 100. В случае комплексов цинка(II) и кадмия(II) с хлоридом константа β_3 равна 1,6 и 260 соответственно, тогда как максимальные коэффициенты распределения почти одинаковы (500—1000). Комплексные ионы FeCl_4^- , CoCl_4^{2-} и т. д. прочно ассоциированы в смоле с фиксированными ионами преимущественно в виде ионных пар. Доказательством этому служит исследование распределения ионов металла между растворами хлорида и жидким анионообменником. Кривые зависимости коэффициентов распределения от

Р и с. 59. Сорбция галлия(III) анионообменной смолой четвертичноаммониевого типа.



концентрации хлорид-иона совпадают с кривыми, полученными для анионообменной смолы четвертичного аммониевого типа [17] (рис. 58).

При высоких концентрациях хлорида коэффициент распределения понижается. Это объясняется замещением комплексных металлхлоридных ионов ионами хлора из раствора



И в самом деле, тангенс угла наклона кривых для хлорида цезия (рис. 58) равен -2 , что согласуется с приведенным уравнением реакции. Однако кривые для хлорида лития и соляной кислоты не имеют такого наклона; сорбция из растворов хлорида лития продолжает увеличиваться, и при больших концентрациях коэффициенты распределения имеют высокие значения (рис. 59).

Проведено много исследований по распределению в анионитах из концентрированных растворов хлоридов различных щелочных металлов и соляной кислоты. Очень сильную сорбцию из растворов хлорида лития отмечал Краус [24]. В 12 М растворе хлорида лития коэффициенты распределения некоторых металлов более чем в сто раз превышают значения этих же коэффициентов в 12 М

растворе соляной кислоты. Этот факт можно использовать в хроматографии; например, бериллий сорбируется анионообменной смолой из 12 М раствора хлорида лития (коэффициент распределения 8 мл/г), тогда как сорбция его из раствора соляной кислоты очень незначительна.

Так называемый «эффект хлорида лития» стал понятен, как только установили, что в концентрированных растворах эта соль обладает очень высоким коэффициентом активности. Это означает, что доннановское равновесие при поглощении смолой ионов хлорида гораздо больше из растворов хлорида лития, чем из растворов хлоридов других щелочных металлов равной концентрации [25]. Если сопоставить коэффициенты активности (которые связаны с гидратацией ионов) с активностями в смоле, установленными на основе определений поглощения электролита, то оказывается, что кривые для хлоридов всех щелочных металлов одинаковы [26]. Аномальные результаты приписываются соляной кислоте, так как при высоких концентрациях коэффициенты активности соляной кислоты и хлорида лития очень близки. Остается неясным вопрос о том, почему сорбция металлов из растворов в соляной кислоте ненамного больше. По-видимому, причина этого кроется в ассоциации водорода и хлорид-ионов с образованием соляной кислоты.

Г. КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛА С АММИНО- И АМИНОГРУППАМИ

Хорошо известно, что катионообменные смолы удерживают комплексные металл-амминные ионы. От этого зависит обмен лигандов (гл. 8). Вшитых полистиролсульфокислотных обменниках комплексные катионы меди(II), никеля(II) и серебра(I) (а может быть, еще и другие) так же устойчивы, как и в водных растворах. Иными словами, если смола, содержащая ионы меди, находится в равновесии с водным раствором аммиака при наличии или отсутствии в нем соли аммония, то отношение связанного аммиака к общему количеству меди (величина \bar{n} у Бьеррума) внутри смолы такое же, как и в растворе. Кривые зависимости \bar{n} от $\log [\text{NH}_3]$ совпадают [27].

Иная картина наблюдается для смол со слабокислотными функциональными группами. В этих смолах металл-амминные комплексы менее устойчивы, чем в воде. В случае смол с карбоксильными группами, по-видимому, существует общий эффект нестойкости, эквивалентный 1,5—2 логарифмическим единицам, т. е. кривая зависимости \bar{n} от $p\text{NH}_3$ смещена в сторону меньших значений $p\text{NH}_3$ на 1,5—2 единицы. По-видимому, максимум, соответствующий обменной емкости, не должен уменьшаться [24]. Однако комплексообразующие иминодиацетатные группы «бло-

кируют»
вие чего
валентно
для трех
циации
наблюдае
вать амм
гандообм
смола и не
соединят
между ка
прочнее,
вестной т

Устой

обменник
например
плексы, п
ре [27].

молекулы
руются с
смолы их
интересе
1,2-пропа
но, более

вой зави

в растворе
нее в смо

координи

тогда как

что в см

образова

комплекс

с гидрази

единицы,

кулах ги

в разбав

два гидра

туре исп

ставляетс

сульфоки

значител

В гл.

1,2-диами

что небол

прочно, к

На этом

24*

кируют» три координационные валентности никеля(II), вследствие чего никель не может связывать амминогруппы, а другие три валентности становятся неустойчивыми. Константы образования для трех связанных амминогруппы равны K_4 , K_5 и K_6 для ассоциации иона никеля с аммиаком в воде [28]. Подобный эффект наблюдается для меди(II). Из-за уменьшения способности связывать аммиак комплексообразующие смолы непригодны для лигандообменной хроматографии. В случае фосфорнокислотных смол и неорганических обменников резкое уменьшение способности соединяться с аммиаком указывает на то, что ассоциация в них между катионами и фиксированными ионными группами намного прочнее, чем в сульфокислотных смолах. Это согласуется с известной теорией Айзенмана (гл. 3).

Устойчивость комплексов металла с аминок группой в катионообменнике зависит от ряда факторов. В некоторых случаях, как, например, при ассоциации *n*-бутиламина с ионами серебра, комплексы, по-видимому, одинаково устойчивы и в смоле, и в растворе [27]. Амины с большой молекулой не проникают в смолу; молекулы ароматических аминов, особенно бензиламин, сорбируются смолой типа полистирольной, и в результате этого внутри смолы их комплексы с металлами становятся устойчивее. Очень интересен случай с 1,2-диаминами. Комплексы этилендиамина и 1,2-пропандиамина с серебром, медью(II) и никелем(II), несомненно, более устойчивы в смоле, чем в растворе [29, 30]. Судя по кривой зависимости \bar{n} в смоле от логарифма концентрации диамина в растворе, комплекс серебра(I) с этилендиаминном в 10^3 раз прочнее в смоле, чем в растворе; однако каждый ион серебра в смоле координирован только с одной молекулой этилендиамина [30], тогда как в растворе он соединен с двумя молекулами. Возможно, что в смоле этилендиамин реагирует как мостиковый лиганд с образованием длинного полиядерного комплекса. Полиядерные комплексы, вероятно, образуются и при ассоциации никеля(II) с гидразином. Здесь упрочнение не превышает 1,5 логарифмической единицы, но максимум насыщения достигается при четырех молекулах гидразина на ион никеля вместо шести, как это имеет место в разбавленных водных растворах. Это дает повод считать, что два гидразина шестикоординационного никеля в двумерной структуре исполняют роль «мостиковых лигандов». Интересным представляется тот факт, что степень набухания и содержание воды в сульфокислотных смолах, насыщенных никелем и гидразином, значительно меньше нормальных.

В гл. 8 уже отмечалось исключительно прочное связывание 1,2-диаминов с ионами металлов в сульфокислотных смолах и то, что небольшие количества гидразина связываются, хотя и не так прочно, как этилендиамин, все же прочнее, чем метилгидразин. На этом основывается разделение таких соединений методом ли-

гандообменной хроматографии. Проблема лигандообменной избирательности включает проблему устойчивости катионных комплексов в смолах. Прежде чем заниматься этой проблемой, необходимо накопить больше данных об устойчивости комплексов металлов с аминами в растворе. Многие из этих комплексов настолько неустойчивы, что их нельзя определять путем рН-титрования, однако амины хорошо связываются вследствие обмена лиганда на катионообменных смолах. По-видимому, среда смолы упрочняет эти комплексы. Можно провести некоторую аналогию с анионным обменом металл-хлоридных комплексов. Когда смола забивается большими ионами и молекулами, а содержание воды в ней уменьшается, внутренняя часть смолы перестает походить на водный раствор и взаимодействие с фиксированными ионами и сеткой полимера становится гораздо значительнее взаимодействия с молекулами воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Finholt J. E., Anderson R. W., Fyfe J. A., Coulton K. G.*, Inorg. Chem., **4**, 43 (1965).
2. *Ardon M.*, Inorg. Chem., **4**, 372 (1965).
3. *Swaddle T. W., King E. L.* Inorg. Chem. **4**, 532 (1965).
4. *Moore P., Basolo F., Pearson R. G.*, Inorg. Chem., **5**, 223 (1966).
- 4a. *Brubaker G. R., Legg I. H., Douglas B. E.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3446 (1966).
5. *Vaughn J. W., Krainc, B. J.*, Inorg. Chem., **4**, 1077 (1965).
6. *McNevin W. M., Crummet W. B.*, Anal. Chim. Acta, **10**, 323 (1954).
7. *Schubert J.*, J. Phys. Chem., **52**, 340 (1948).
8. *Schubert J., Lindenbaum A.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3529 (1952).
9. a) *Sillen L. G., Martell A. E.*, Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Chemical Society, London, 1964. 6) *Ringbom A.*, Complexation in Analytical Chemistry, Pergamon Press, 1966.
10. *Fronaeus S.*, Acta Chem. Scand., **5**, 859 (1951).
11. *Fronaeus S.*, Acta Chem. Scand., **6**, 1200 (1952).
12. *Grimaldi M., Liberti A., Vicedomini M.*, J. Chromatog., **11**, 101 (1963); *Grimaldi M., Liberti A.*, ibid., **15**, 510 (1964).
13. *Lederer M.*, Ann. dell. Inst. Superiore de Sanita, **2**, 150 (1966).
14. *Wallace R. M.*, J. Phys. Chem., **71**, 1271 (1967).
15. *Horne R. A., al.*, J. Phys. Chem., **61**, 1651, 1655 (1957).
16. *Kraus K. A., Nelson F., Clough F. B., Carlston R. C.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1391 (1955).
17. *Schindewolf U.*, Z. Elektrochem., **62**, 335 (1958).
18. *Kraus K. A., Nelson F.*, Anion exchange studies of metal complexes, in *Hammer W. J.* (ed.), The Structure of Electrolytic Solutions, Wiley, 1959.
19. *Marcus Y.*, J. Phys. Chem., **63**, 1000 (1959) and subsequent papers.
20. *Никольский Б. П., Парамонова В. И.*, II Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, т. 4, М., 1959, стр. 89.
21. *Fronaeus S.*, Acta Chem. Scand., **8**, 1174 (1954).
22. *Woods M. J. M., Gallagher P. K., King E. L.*, Inorg. Chem., **1**, 55 (1962).
23. *Ahrland S.*, Acta Chem. Scand., **10**, 723 (1956); see also [15].
24. *Kraus K. A., Nelson F., Clough F. B., Carlson R. C.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1391 (1955).

25. *Chu B., Diamond R. M.*, J. Phys. Chem., **63**, 2021 (1959).
26. *Marcus Y., Maydan D.*, J. Phys. Chem., **67**, 979, 983 (1963).
27. *Stokes R. H., Walton H. F.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3327 (1954).
28. *Shimomura K., Dickson L., Walton H. F.*, Anal. Chim. Acta, **37**, 102 (1967).
29. *Cockerell L., Walton H. F.*, J. Phys. Chem., **66**, 75 (1962).
30. *Suryaraman M. G., Walton H. F.*, J. Phys. Chem., **66**, 78 (1962).

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Список условных обозначений

- A — площадь поперечного сечения колонки;
 a — параметр, введенный для вывода уравнения (51), а затем исключенный; также активность; также q^*/c (см. гл. 6, разд. Г. I);
 a_w — активность воды;
 $A_{\text{мп}}$ — амин;
 B — параметр, равный $\overline{D}\pi^2/r^2$ [уравнение (17)];
 C — коэффициент распределения в хроматографии, т. е. количество компонента в неподвижной фазе каждой тарелки, отнесенное к количеству того же компонента в подвижной фазе той же тарелки в равновесных условиях;
 C_0 — значение C при вымывании чистой водой;
 c — концентрация раствора между зернами смолы;
 D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{сек}$; также коэффициент распределения, $\text{мл}/\text{мг-экв}$ или $\text{мл}/\text{г}$;
ДВБ — дивинилбензол;
 E — коэффициент селективности, т. е. классическая константа равновесия ионообменной реакции;
 E_A — потенциал асимметрии;
 E_M — мембранный потенциал;
EDTA — этилендиаминтетрауксусная кислота;
 F — частичное приближение к равновесию; также объемная скорость течения, $\text{мл}/\text{мин}$; также фарад;
 F_M — объемная доля мономера (т. е. стирола или дивинилбензола) в смеси стирола, дивинилбензола и толуола, из которой получают смолу;
 H — высота или длина колонки; также высота теоретической тарелки (см. гл. 6, разд. Г. I.);
 h_1 — часть высоты колонки, которую проходит компонент образца под действием первого промывного раствора;
 J — содержание компонента образца в фильтрате, ммоль;
 K — коэффициент ионообменного равновесия, определяемый уравнением (10); также отношение q^*/C ;
 K — термодинамическая константа ионообменного равновесия;
 K_a — отношение концентрации растворенного вещества во внутреннем растворе смолы к концентрации того же вещества во внешнем растворе;
 K_b — коэффициент распределения, т. е. отношение количества растворенного вещества, сорбированного 1 г сухой смолы, к количеству этого вещества в 1 мл внешнего раствора, $\text{мл}/\text{г}$.
 K_c — параметр, определяемый уравнением (15);
 k — константа, применяемая в высаливающей хроматографии, причем значение ее зависит от электролита и состава образца;
 L — лиганд;
 L — количество электролита, сорбированное 1 г сухой смолы, ммоль/г;

- $L_{n,r}$ — доля компонента образца в растворе между зернами смолы на r -той тарелке после пропускания через колонку nu мл промывного раствора;
- L^* — максимальное значение $L_{n,r}$;
- M — молярность; *также* v/aH (см. гл. 6, разд. Г. I.6.).
- M_d — концентрация поглощенных ионов при доннановском равновесии, моль/л;
- M_r — концентрация фиксированных ионов во внутренней фазе, моль/л;
- M_s — концентрация внешнего раствора при равновесии, моль/л; *также* молярность соли в методе высаливающей хроматографии;
- N — номер тарелки;
- N_B — молярная доля;
- n — ряды целых чисел 1, 2, 3 и т. д. (гл. 6, разд. В. III); *также* число проходов u мл промывного раствора через колонку;
- n^* — значение n для пика выходной кривой;
- P — число тарелок в 1 см колонки; *также* давление паров;
- p — число тарелок в колонке;
- Q — удельная обменная емкость, т. е. количество обмениваемых ионов на 1 г сухой смолы;
- Q_t — степень насыщения смолы через время t , мг-экв;
- Q_∞ — степень насыщения смолы через бесконечно большое время, т. е. при равновесии;
- q — количество растворенного вещества в обеих фазах единицы объема колонки;
- q^* — значение q после установления равновесия между двумя фазами;
- \bar{q} — количество растворенного вещества в единице объема смолы;
- \bar{q}^* — значение \bar{q} в равновесных условиях;
- q_0 — количество взятого обменника в мг-экв при изучении кинетики ионообменного процесса;
- R — мономерная единица матрицы ионообменной смолы, включая фиксированный ион;
- R_f — отношение расстояния, пройденного пятном к расстоянию, пройденному проявителем в хроматографии на бумаге;
- R_m — параметр в уравнении (103);
- r — радиус зерен смолы; *также* порядковый номер тарелки;
- S — произведение растворимости; *также* растворимость неэлектролита в растворе соли; *также* энтропия;
- S_0 — растворимость неэлектролита в чистой воде;
- $S_{n,r}$ — доля компонента образца в неподвижной фазе на r -той тарелке после пропускания через колонку nu мл промывного раствора;
- T — абсолютная температура;
- t — время; *также* отношение x/σ в теории вероятности; *также* число переносов катиона;
- U — объем фильтрата, мл;
- U^* — объем, отвечающий максимуму концентрации выходной кривой (гл. 6, разд. III) или удерживаемый объем;
- u — объем колонки;
- V — свободный объем колонки, мл;
- V_b — объем смолы, мл;
- V' — свободный объем колонки выше зоны исследуемого вещества;
- V_R — объем раствора в камере смешения, мл;
- V_S — объем неподвижной фазы в колонке, мл;
- V_{wg} — объемное содержание воды в смоле, мл;
- v — свободный объем тарелки, мл; *также* объем подвижной фазы в еди-

- нице количества бумаги; также объем жидкости, введенной в колонку;
- $U_{\text{шт}}$ — объем воды в смоле на одной тарелке колонки, мл;
- U — парциальный эквивалентный объем;
- W — весовое количество смолы в колонке в пересчете на сухое вещество, г;
- W' — вес смолы (в пересчете на сухое вещество) в колонке выше пика исследуемого вещества, г;
- w — количество воды, сорбированной 1 г сухой смолы, г; также весовое количество смолы в пересчете на сухое вещество в одной тарелке колонки г; также весовое количество смолы в пересчете на сухое вещество в единице количества бумаги, г;
- X_B — эквивалентная доля;
- x — расстояние от верха колонки до заданной тарелки или сегмента;
- z — заряд иона;
- α — свободная часть колонки;
- γ — коэффициент активности;
- x — отношение равновесной концентрации обмениваемого иона в смоле к его концентрации в растворе в уравнении (19);
- μ — ионная сила;
- ν — число ионов из одной «молекулы» соли;
- σ — средняя квадратичная ошибка;
- Φ — объем промывного раствора, поступающего в колонку из смесителя, мл; также объем, соответствующий выходу пика компонента в колонке;
- Φ^* — значение Φ , соответствующее пику выходной кривой;
- ω — ширина выходной кривой, мл.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Стандартные сита США

Номер сита	Размер отверстия, мм	Номер сита	Размер отверстия, мм
20	0,84	250	0,062
50	0,297	280	0,052
100	0,149	325	0,044
150	0,105	400	0,037
200	0,074		

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Предисловие к английскому изданию	6
Глава 1. Введение	7
А. История ионного обмена	7
Б. Синтез ионообменников	11
Б. I. Синтез катионообменников	11
Б. I. а. Конденсационные полимеры	11
Б. I. б. Полимеризационные обменники	13
Б. II. Синтез анионообменных смол	18
Б. II. а. Конденсационные полимеры	18
Б. II. б. Полимеризационные обменники	18
Б. III. Полифункциональные полистирольные смолы	21
Б. III. а. Изомерия положения	24
Б. III. б. Неслучайные поперечные связи	24
В. Марки ионообменных смол	25
Литература	25
Глава 2. Общие свойства ионообменных смол	27
А. Устойчивость	27
А. I. Термическая устойчивость	27
А. I. а. Уменьшение числа поперечных связей	27
А. I. б. Уменьшение числа ионогенных групп	27
А. II. Химическая устойчивость	29
А. III. Радиационная устойчивость	30
А. IV. Механическая прочность	31
Б. Эквивалентность ионообменных реакций	32
В. Обратимость ионообменных реакций	32
Г. Переведение смолы из одной формы в другую	32
Д. Кривые потенциометрического титрования и емкость	34
Д. I. Методика титрования смолы	36
Д. II. Методика определения емкости	36
Е. Сшитость и набухание	37
Е. I. Измерение набухаемости	40
Е. II. Флотационные испытания для смол с одинаковой степенью сшитости	40
Ж. Доннановское равновесие	41
Ж. I. Сульфированные полистирольные смолы	41
Ж. II. Измерение доннановского поглощения	43
Ж. III. Сильноосновные анионообменные смолы	44
Сорбция неэлектролитов	44

З.І. Абсорбция или адсорбция	47
И. Катализ с помощью ионообменных смол	48
К. Ионообменные смолы ■ качестве осушителя	48
Литература	50
Глава 3. Ионообменное равновесие	51
А. Равновесие разделения	51
А.І. Коэффициент селективности	51
А.ІІ. Коэффициент распределения	52
А.ІІІ. Электроселективность	53
Б. Термодинамика ионного обмена	53
Б.І. Константы равновесия	53
Б.ІІ. Энтальпия ■ энтропия	60
В. Ионная селективность	60
В.І. Экспериментальные данные	60
В.ІІ. Теоретическая обработка	64
В.ІІІ. Смолы и неводные растворители	69
Г. Экспериментальные методы	70
Г.І. Встряхивание	70
Г.І.а. Исходное состояние обменника	70
Г.І.б. Установление равновесия	70
Г.І.в. Температура	71
Г.І.г. Разделение фаз	71
Г.І.д. Доннановское поглощение	72
Г.І.е. Ошибки анализа	72
Г.ІІ. Методы радиоактивного и концентрационного импульсов	72
Литература	73
Глава 4. Кинетика ионообменных реакций	74
А. Скоростьопределяющая стадия	74
Б. Экспериментальные методы	75
Б.І. Метод тонкого слоя	75
Б.ІІ. Метод ограниченного обмена (кинетика ■ статике)	77
Б.ІІІ. Индикаторный метод	78
В. Условия, влияющие на скорость обмена	79
В.І. Размер частиц	79
В.ІІ. Коэффициент внутренней диффузии	80
В.ІІ.а. Набухаемость смолы	80
В.ІІ.б. Температура	81
В.ІІ.в. Природа обменивающихся ионов	81
В.ІІІ. Коэффициент диффузии в пленке	82
В.ІV. Перемешивание	82
В.У. Концентрация раствора	83
Литература	84
Глава 5. Применение ионного обмена	85
А. Приготовление, хранение и использование ионообменных колонок	85
А.І. Колонка	85
А.ІІ. Смола	86
А.ІІ.а. Удаление пыли	86
А.ІІ.б. Подготовка смолы	86
А.ІІ.в. Регенерация	88
А.ІІ.г. Промывание	88
А.ІІ.д. Скорость течения	88

Б. Подготовка и очистка реагентов	88
Б. I. Деионизация	88
Б. I. а. Деионизация воды	88
Б. I. б. Деионизация неэлектролитов	90
Б. I. в. Удаление ионов из хроматографической бумаги	91
Б. I. г. Удаление обычных электролитов из полиэлектролитов	91
Б. II. Разнообразные ионообменные методы приготовления и очистки реактивов	91
Б. II. а. Очистка гидроокиси натрия и калия от карбонатов	91
Б. II. б. Нитрит калия	92
Б. II. в. Фоновые электролиты в полярографии	93
В. Удаление примесей	93
В. I. Удаление катионов	93
В. I. а. Определение фосфатов	94
В. I. б. Определение мышьяка	94
В. I. в. Определение борат-иона	95
В. I. г. Определение сульфатов	95
В. I. д. Определение селена	95
В. I. е. Определение фтора	95
В. I. ж. Определение рутения	96
В. I. з. Определение урана	96
В. I. и. Определение индия с помощью активационного анализа	97
В. I. к. Определение нейтральных примесей и высокомолекулярных аминах	97
В. II. Удаление анионов	98
В. II. а. Удаление фосфатов	98
В. II. б. Определение метилпентоз	98
В. II. в. Определение щелочных металлов в присутствии других металлов	98
В. II. г. Определение кальция и магния в присутствии других металлов	99
В. II. д. Определение иттрия и редкоземельных элементов в стали	99
В. II. е. Отделение урана от щелочных и щелочноземельных металлов	100
В. III. Разные аналитические разделения	100
В. III. а. Анализ мыла и жиров	100
В. III. б. Определение жирных кислот в жирах	101
В. III. в. Определение бетаина и сока сахарной свеклы	101
В. III. г. Определение иона аммония в крови	101
В. III. д. Удаление солей из аминокислот и конденсированных фосфатов	102
В. III. е. Спектрофотометрическое определение силикатов	102
Г. Определение общего солесодержания	103
Г. I. Источники ошибок	104
Г. II. Применения	105
Д. Растворение нерастворимых солей	106
Д. I. Применения	108
Е. Концентрирование микрокомпонентов	108
Е. I. Концентрирование из растворов с невысоким содержанием электролитов	109
Е. I. а. Анализ озерных вод	110
Е. I. б. Определение титана в природных водах	110
Е. I. в. Определение иода-131 в питьевой воде	110
Е. I. г. Определение металлов в сахарозе	111
Е. I. д. Определение стронция-90 в молоке	111
Е. I. ж. Определение меди в смазочном масле	111

Е. I. з. Определение веществ, содержащих азот, в бензине	111
Е. II. Извлечение микрокомпонентов из концентрированных рас- творов электролитов	112
Е. III. Качественный капельный анализ на смолах	113
Литература	114
Глава 6. Теория ионообменной хроматографии	117
А. Виды ионообменной хроматографии	117
А. I. Элютивная ионообменная хроматография	117
А. II. Фронтальная ионообменная хроматография	118
А. III. Вытеснительная ионообменная хроматография	120
А. IV. Достоинства и недостатки разных видов хроматографии	121
Б. Значение теоретических подходов	122
В. Теория тарелок и элютивной ионообменной хроматографии	124
В. I. История создания теории тарелок	124
В. II. Предпосылки теории тарелок	125
В. III. Уравнение для расчета объема раствора, соответствующего пику выходной кривой	126
В. III. а. Постоянство значения C	129
В. IV. Влияние концентрации промывного раствора	130
В. V. Влияние рН промывного раствора	133
В. VI. Влияние присутствия и промывном растворе комплексооб- разующего реагента	137
В. VII. Уравнение выходной кривой	140
В. VII. а. Уравнение кривой Гаусса	141
В. VII. б. Расчет числа теоретических тарелок	144
В. VII. в. Экспериментальная проверка уравнения кривой Гаусса	144
В. VII. г. Уравнение для расчета необходимой длины колонки	145
В. VII. д. Уравнение для расчета числа компонентов смеси, которое можно разделить на колонке заданной дли- ны	148
В. VII. е. Выбор соотношения между C_1 и C_2	150
В. VIII. Расчет U^* при изменении промывного раствора в процес- се опыта	151
В. VIII. а. Ступенчатое изменение	151
В. VIII. б. Градиентное вымывание	153
В. VIII. в. Сравнение градиентных и ступенчатых изменений концентрации промывного раствора	156
В. IX. Ширина выходных кривых	157
В. X. Рекомендации по практическому применению метода элютив- ной ионообменной хроматографии для разделения смесей, вытекающие из теории тарелок	158
Г. Теория массопереноса	161
Г. I. Модель Глюкауфа	162
Г. I. а. Отклонение от равновесия	164
Г. I. б. Форма выходной кривой	167
Г. I. в. Заключение	168
Д. Колоночные методы определения коэффициентов распределения	168
Д. I. Соотношение между коэффициентом распределения и объемом фильтрата	170
Д. II. Метод радиоактивного импульса	170
Д. III. Метод концентрационного импульса	172
Литература	174
Глава 7. Техника эксперимента в ионообменной хроматографии	174

А. Приготовление колонки	174
А.І. Зернение смолы	174
А.ІІ. Равномерность упаковки	176
А.ІІІ. Определение свободного объема и обменной емкости колонки	176
Б. Проведение хроматографического опыта	178
Б.І. Введение пробы ■ колонку	178
Б.ІІ. Режим течения раствора	179
В. Анализ фильтрата	179
В.І. Пробоотборники	179
В.ІІ. Химические анализы	180
В.ІІ.а. Методика проведения непрерывных анализов	181
Литература	183
Глава 8. Применение ионообменной хроматографии	185
А. Разделение смесей неорганических ионов	185
А.І. Металлы	185
А.І.а. Разделение ионов, не образующих комплексов	195
А.І.б. Катионный обмен ■ присутствии комплексообразующих реагентов	197
А.І.в. Влияние органических растворителей	201
А.І.г. Анионный обмен ■ присутствии комплексообразующих реагентов	204
А.І.д. Сочетание анионного и катионного обмена	214
А.ІІ. Неметаллы	215
Б. Разделение органических соединений	217
Б.І. Катионы	218
Б.І.а. Амины и четвертичные соли аммония	218
Б.І.б. Аминокислоты	220
Б.І.в. Производные нуклеиновых кислот — пурины и пиримидины	223
Б.ІІ. Анионы	224
Б.ІІ.а. Алифатические карбоновые кислоты	224
Б.ІІ.б. Ароматические кислоты и фенолы	225
Б.ІІІ. Незаряженные молекулы	226
Б.ІІІ.а. Комплексные анионы	226
Б.ІІІ.б. Комплексные катионы. «Обмен лигандов»	227
Литература	230
Глава 9. Высаливающая хроматография и близкие сй методы	234
А. Метод с исключением иона	234
Б. Разделение посредством вымывания водой или разбавленными водными буферными растворами	236
В. Высаливающая элюентная хроматография	238
В.І. Теория высаливающей элюентной хроматографии	238
В.І.а. Зависимость между коэффициентами распределения и концентрацией элюента в высаливающей хроматографии	240
В.І.б. Значение константы процесса высаливания	243
В.І.в. Выбор промывного раствора	245
В.І.г. Ионообменные смолы с низкой обменной емкостью	247
В.ІІ. Применение высаливающей элюентной хроматографии	248
Г. Элюентная хроматография со смешанными растворителями	248
Г.І. Элюентная растворяющая хроматография	248
Г.ІІ. Вымывание сильно гидрофильных неэлектролитов смешанными растворителями	251

Г.III. Вымывание разбавленными буферными растворами в невод- ных или смешанных растворителях	252
Г.IV. Высаливающая элюентная хроматография с применением смешанных растворителей	253
Д. Сравнение с газо-жидкостной хроматографией	254
Д. I. Преимущества газо-жидкостной хроматографии	254
Д. II. Преимущества хроматографии на ионообменных смолах	255
Е. Фронтальная жидкостная хроматография на смолах	256
Литература	260
Глава 10. Ионообменники особого вида	262
А. Пористые смолы	262
А. I. ауэкс 21К	262
А. II. Крупносетчатые смолы	262
А. II. а. Получение крупносетчатых смол	262
А. II. б. Кинетика обмена на крупносетчатых смолах	265
А. II. в. Коэффициенты селективности крупносетчатых смол	266
А. II. г. Доннановское поглощение крупносетчатых смол	267
А. II. д. Другие свойства крупносетчатых смол	267
А. III. Применение пористых смол	269
А. III. а. Выводы	270
Б. Смолы с взаимопроницающей сетчатой структурой	270
В. Смолы, вызывающие задержку ионов	271
Г. Ионообменные мембраны	273
Г. I. Способы приготовления ионообменных мембран	273
Г. II. Свойства ионообменных мембран	274
Г. II. а. Потенциалы мембран	274
Г. II. б. Избирательная проницаемость	276
Г. III. Применение ионообменных мембран	277
Г. III. а. Определение активностей ионов	277
Г. III. б. Применение мембран в качестве индикаторных элек- тродов при титровании	279
Г. III. в. Применение мембран в качестве контрольного при- бора в хроматографии	279
Г. III. г. Разделение аминокислот на группы	281
Г. III. д. Кулонометрическое титрование	281
Г. III. е. Непрерывная электрохроматография	283
Г. III. ж. Рентгеновская эмиссионная спектрография	284
Д. Неорганические ионообменники	284
Д. I. Гидроокиси	285
Д. II. Соли многовалентных металлов	288
Д. II. а. Фосфат циркония	288
Д. II. б. Другие соли многовалентных металлов	293
Д. III. Соли гетерополикислот	294
Д. III. а. Применение ионообменников из гетерополикислот	296
Д. IV. Молекулярные сита	296
Д. V. Другие неорганические ионообменники	299
Е. Жидкие ионообменники	301
Е. I. Жидкие анионообменники	301
Е. II. Жидкие катионообменники	302
Е. III. Требования, предъявляемые к жидким ионообменникам	303
Е. IV. Сравнение с ионообменными смолами	304
Е. V. Теория	305
Е. V. а. Теория жидких анионообменников	305
Е. V. б. Теория жидких катионообменников	309
Е. V. в. Синергический эффект	310

Е. VI. Применение жидких ионообменников	310
Ж. Ионообменная бумага	315
Ж. I. Теория хроматографии на ионообменной бумаге	315
Ж. II. Ионообменная целлюлоза	318
Ж. II. а. Хроматография на бумаге из ионообменной целлюлозы	320
Ж. III. Бумага, пропитанная ионообменными смолами	323
Ж. IV. Бумага, пропитанная неорганическими ионообменниками	328
Ж. V. Бумага, пропитанная жидкими ионообменниками	329
Ж. VI. Сравнение хроматографии на бумаге с колоночной хроматографией	331
З. Ионообменники на основе углеводов	331
З. I. Приготовление целлюлозных ионообменников	332
З. II. Применение целлюлозных ионообменников	333
З. II. а. Белки	334
З. II. б. Нуклеотиды	335
З. II. в. Углеводы	335
З. II. г. Различные случаи разделения органических веществ	335
З. II. д. Неорганические ионы	336
И. Тонкослойная хроматография	337
И. I. Целлюлозные обменники	337
И. II. Ионообменные смолы	338
И. III. Другие виды ионообменников	339
К. Хроматографическое разделение рацемических соединений	339
К. I. Оптически активные анионообменники	339
К. II. Оптически неактивные смолы с оптически активными обмениваемыми ионами	342
К. III. Хроматографическое разделение диастереоизомеров на оптически неактивной неподвижной фазе	343
Литература	344
Глава 11. Исследование комплексных ионов	349
А. Разделение кинетически устойчивых комплексов	349
Б. Определение констант устойчивости при помощи ионного обмена	350
Б. I. Исследование равновесия с применением катионообменных смол	351
Б. I. а. Случай, когда комплексы не сорбируются	351
Б. I. б. Случай сорбции одного катионного комплекса	353
Б. II. Определение констант устойчивости при помощи хроматографии на бумаге	356
Б. III. Мембраны из ионообменных смол	357
Б. IV. Анионообменные смолы	359
В. Анионные хлоридные комплексы	360
Г. Комплексы металла с аммино- и аминогруппами	362
Литература	364
Приложение 1	366
Список условных обозначений	366
Приложение 2	368
Стандартные сита США	368

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «МИР».

В. РИМАН, Г. УОЛТОН
ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ
В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор Б. М. Комарова
Художник В. И. Шаповалов
Художественный редактор Н. Г. Блинов
Технический редактор Н. И. Борисова
Корректор Л. Д. Панова

Сдано в набор 25/VIII 1972 г.	Подписано к печати 26/I 1973 г.
Бумага № 2 60×90 ^{1/16} = 11,75 бум. л.	23,5 печ. л. Уч-изд. л. 23,75.
Изд. № 3/6400.	Цена 2 р. 35 к. Зак. 579.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва, 113105, Нагатинская ул., 1.



В ПРИДАНА
ГОЩАЮЩИ

МОНОБМЕНИА ХРОМАТОГРАФИИ
В АНАЛИТИЧЕСКОИ ХИМИИ

